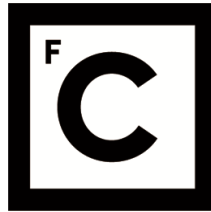


UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS



**Ciências**  
**ULisboa**

**Estudo de um processo de crescimento de silício cristalino por zona fundida  
eléctrica**

*“Documento Definitivo”*

**Doutoramento em Energia e Ambiente**  
Especialidade de Energia e Desenvolvimento Sustentável

David Miguel Rodrigues Pera

Tese orientada por:  
Professor Doutor Jorge Maia Alves

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de doutor

2019



**Ciências  
ULisboa**

**Estudo de um processo de crescimento de silício cristalino por zona fundida eléctrica**

**Doutoramento em Energia e Ambiente**

Especialidade de Energia e Desenvolvimento Sustentável

David Miguel Rodrigues Pera

Tese orientada por:

Professor Doutor Jorge Maia Alves

Júri:

Presidente:

- Doutor João Manuel de Almeida Serra, Professor Catedrático e Presidente do Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Vogais:

- Doutor Manuel João de Moura Dias Mendes, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- Doutor Roberto Carlos Marçal Gamboa, Professor Coordenador com Agregação, Escola Superior de Turismo e Tecnologia do Mar do Instituto Politécnico de Leiria
- Doutor Jorge Augusto Mendes da Maia Alves, Professor Associado com Agregação, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (orientador)
- Doutor Miguel Centeno da Costa Ferreira Brito, Professor Auxiliar com Agregação, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
- Doutor José Almeida Silva, Investigador Júnior, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de doutor

Apoio da Fundação para a Ciência e para a Tecnologia através da bolsa de doutoramento  
SFRH/BD/66675/2009.

2019

# Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de expressar a minha sincera gratidão ao Professor Jorge Maia Alves pela orientação científica ao longo do trabalho de investigação e sobretudo pelo inestimável apoio pessoal e amizade, sem os quais não teria sido possível realizar esta tese. Agradeço-lhe os excelentes debates de ideias, a dedicação, o entusiasmo e tranquilidade transmitidos e que tão bem o caracterizam. Foi um privilégio. Obrigado!

Agradeço ao Professor António Vallêra pelo convite à realização deste doutoramento e confiança depositada ao atribuir um tema, então, central à investigação desenvolvida pelo grupo de investigação. Agradeço-lhe também a generosa e constante partilha do seu riquíssimo conhecimento científico.

Ao Miguel Brito e Killian Lobato, agradeço o dedicado acompanhamento inicial durante a “passagem do testemunho” do trabalho de investigação. Agradeço-lhes também todo o apoio e amizade.

Agradeço ao Professor João Serra pela constante disponibilidade e entusiasmo no apoio que me prestou ao longo do trabalho de investigação.

Ao Ivo Costa, o meu talentoso e humilde colega de laboratório, sempre disponível para ajudar, trocar ideias e ensinar, agradeço-lhe acima de tudo a sua amizade.

Agradeço ao José Silva pelo incansável e importante apoio pessoal durante a recta final da realização desta tese. Muito obrigado.

Agradeço aos Mestres torneiros, Srs. Machado e Cunha, e ao aprendiz Ricardo Pereira pelo precioso trabalho de oficina.

Gostaria de agradecer também a todos os colegas com quem tive o privilégio de partilhar um ambiente de trabalho fantástico, em particular aos meus amigos André Augusto, Pierre Bellanger e Filipa Reis.

Deixo um agradecimento à minha mãe e irmão que me apoiam sempre.

Em especial, o meu agradecimento ao fundamental apoio e paciência da minha companheira durante a elaboração deste documento. Obrigado Inês 😊.

Por fim, dedico a conclusão desta etapa ao meu amigo de sempre, Paulo Lopes (1982 - 2018).

## **Agradecimento institucional**

Este trabalho foi apoiado pela Fundação para a Ciência e para a Tecnologia através da bolsa de doutoramento SFRH/BD/66675/2009.



# Resumo

Desde o início da exploração do efeito fotovoltaico para produção de energia eléctrica, as células solares de silício cristalino têm demonstrado ser a tecnologia com a melhor relação eficiência/custo de produção e com menos limitações do ponto de vista dos recursos naturais. Hoje em dia, a sua penetração no mercado da energia solar fotovoltaica é superior a 95%. Com o aumento do mercado das energias renováveis o custo de produção desta tecnologia tem vindo a decrescer de acordo com a sua curva de aprendizagem, como acontece em geral com qualquer tecnologia, contudo, os processos industriais contam ainda com elevados desperdícios de matéria-prima e consumos energéticos.

Neste contexto, as tecnologias de crescimento de fitas de silício cristalino são alternativas aos métodos convencionais de processamento de substratos de silício para o fabrico de células solares fotovoltaicas que podem contribuir para novas diminuições dos custos da electricidade solar. Através destas, os substratos de silício cristalino são crescidos na sua forma final de utilização, reduzindo assim, perdas significativas de matéria-prima de elevado custo e carga energética associada. Comparativamente com a indústria tradicional, os processos envolvidos nestas técnicas são energeticamente mais eficientes, o que, juntamente com a supressão de vários passos da cadeia industrial actual, pode contribuir para um melhoramento significativo do consumo energético na produção de células solares fotovoltaicas e também para a redução do seu custo.

A presente tese propõem-se contribuir para o desenvolvimento de um processo de crescimento de fitas de silício com elevada eficiência energética e sem desperdício de matéria-prima, denominada por EZ-Ribbon (EZ - *electric zone*). O princípio do processo EZ-Ribbon baseia-se no crescimento cristalino a partir de um capilar fundido electricamente, que é alimentado por matéria-prima de elevada pureza, fundida em pequeno volume e conduzida por capilaridade sem entrar em contacto com outros materiais que não o silício. O conceito já foi validado experimentalmente, mas demonstrou uma reprodutibilidade extremamente baixa. Os trabalhos decorrentes, tiveram como objectivo geral a detecção da origem das falhas e propor um regime de parametrização que permita aumentar a taxa de sucesso experimental da técnica e, eventualmente, alcançar um modelo optimizado para produção

piloto. Para tal optimizou-se um protótipo utilizado no estudo da técnica recorrendo à modelação computacional do sistema como ferramenta de apoio à decisão, com o qual se executaram-se simulações de dinâmica de fluidos, comportamento óptico e de análise de tensões termomecânicas. Introduziu-se uma nova metodologia de imagiologia para monitorização remota de temperatura, a termografia, e de controlo local dos ganhos térmicos radiativos, através varrimento *laser*.

Estimulou-se pela primeira vez uma zona fundida eléctrica em silício multicristalino com recurso a radiação *laser*. Detectou-se que a maior barreira ao desenvolvimento da técnica são as quebras da fita de silício durante o procedimento de estimulação do capilar fundido eléctrico ou, em geral, logo após o início do crescimento cristalino, tendo sido possível concluir que a origem destas quebras está relacionada com a distribuição e amplitude de tensões termomecânicas induzidas pelo processamento térmico. Adoptaram-se estratégias de manipulação do gradiente térmico ao longo do arrefecimento, através de varrimento *laser* de 808 nm, com vista à redução das tensões. Com esta estratégia reduziu-se a taxa de ruptura das fitas. Medições de tensão mecânica residual nas amostras por fotoelasticidade, sugeriram que a origem das falhas poderá estar correlacionada com a geometria característica da técnica de crescimento.

**Palavras-chave:** crescimento cristalino, zona eléctrica fundida linear, fitas de silício, energia fotovoltaica, células solares de silício

# Abstract

Since the beginning of the exploration of the photovoltaic effect for the production of electricity, crystalline silicon solar cells have proven to be the technology with the best efficiency/cost ratio and fewer limitations regarding natural resources. Nowadays, its penetration in the photovoltaic solar energy market is over 95%. With renewable energy market explosion, the production cost of this technology has been decreasing according to its learning curve. However, industry processes still account with high raw material and energy consumption.

In this context, crystalline silicon ribbon growth technologies are presented as alternatives to conventional silicon substrates processes for photovoltaic solar cells production, and eventually contributing to a decrease in the cost of solar electricity. With these technologies, crystalline silicon substrates are grown directly in the final shape, thereby reducing significantly losses of raw material. Compared with the traditional industry, the processes involved in these techniques are more energy-efficient, which together with the suppression of several steps in the current industrial chain can contribute to a significant improvement of the solar cells production energy consumption and associated cost.

The present thesis proposes to contribute to the development of a kerfless crystalline silicon ribbons growth process with high energy efficiency, known as EZ-Ribbon (EZ-electric zone). The principle of the EZ-Ribbon process is based on crystalline growth from an electrically molten capillary, which is fed by high purity silicon, melted in a small volume and driven by capillarity without contact with foreigner materials. The concept has been validated experimentally but demonstrated extremely low reproducibility. The main objective of the work was to detect the origin of the faults and propose a parameterization regime to improve the experimental success rate of the technique and eventually to reach an optimized model applicable to pilot production. For this purpose, a prototype was optimized using computational modeling as a decision support tool. Fluid dynamics, optical and thermomechanical stress simulation analysis were performed. Additionally, a new imaging methodology was introduced for remote temperature monitoring, thermography, and was introduced a laser scanning system to improve the local control of radiative heat gains.

An electric molten capillary in a multicrystalline silicon ribbon was for the first time stimulated using laser radiation. The major barrier to the development of the technique has been found to be the silicon ribbon crystalline failures during the stimulation procedure of the electric molten capillary or, generally, immediately after crystalline growth procedure starts. It was concluded that the origin of failures was related to the distribution and amplitude of thermomechanical stresses induced by the thermal process. Regarding stresses minimization, active thermal gradient manipulation strategies by 808 nm laser scanning were tested. The new procedure conducted to a significant failure rate reduction. Measurements of residual mechanical stress by Infrared Birefringence Imaging have suggested that the cracks may be also correlated with the characteristic geometry of the growth technique.

**Keywords:** crystal growth, electric linear molten zone, silicon ribbons, photovoltaic energy, silicon solar cells

# Lista de Siglas e Acrónimos

AM – *Air mass*

CAD – *Computer-Aided Design*

CAPEX – *Capital expenditure*

CAST – *Capillary Action Shaping Technique*

CCD – *Charged Coupled Device*

CFD – *Computational Fluid Dynamics*

CW – *Continuous Wave*

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

Cz – *Czochralski*

D-Web – *Dendritic Web growth*

EFG – *Edge Defined Growth*

EMZ – *Electric Molten Zone*

ESF – *Edge Spread Function*

ESP – *Edge-supported Pulling*

EZ-Ribbon – *Electric Zone Ribbon*

FBR – *Fluidized Bed Reactor*

FEA – *Finite Element Analysis*

FOV – *Field of View*

FPA – *Focal Plane Array*

FTIR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*

FZ – *Float Zone*

HRG – *Horizontal Ribbon Growth*

IBI – *Infrared Birefringence Imaging*

ICC – *Interface Controlled Crystallization*

IFOV – *Instantaneous Field of View*

IS – *Inverted Stepanov*

LSF – *Line Spread Function*

LASER – *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*

LASS – *Low Angle Silicon Sheet*

LR – *Learning rate*

MBE – *Molecular Beam Epitaxy*

MEMS – *Microelectromechanical systems*

MMT – *Método de Matrizes de Transferência*

NETD - *Noise Equivalent Temperature Difference*

OPEX – *Operational Expenditure*

PID – *Proportional Integral Derivative*

PV – *Photovoltaic*

PSF – *Point Spread Function*

PVC – *Policloreto de Vinilo*

RF – *Radio Frequência*

RAD – *Ribbon Against Drop*

RGS – *Ribbon Growth on Substrate*

RGT – *Ribbon Growth Technologies*

ROIC – *Readout Integrated Circuit*

RTP – *Rapid Thermal Process*

RTR – *Ribbon to Ribbon*

SOC – *Silicon on Ceramic*

SDS – *Silicon on Dust Substrate*

SR – *String Ribbon*

STC – *Standard Test Conditions*

SSP – *Silicon Sheets from Powder*

UAD – Unidades de conversão Analógico-Digital





# Índice

Agradecimentos .....	3
Agradecimento institucional .....	4
Resumo .....	5
Abstract .....	7
Lista de Siglas e Acrónimos.....	9
1    Introdução .....	16
1.1    Produção de silício para PV .....	17
2    Conceito EZ-Ribbon .....	23
2.1    Zona fundida eléctrica .....	23
2.1.1    Zona fundida eléctrica linear em fitas de silício .....	31
2.2    EZ-Ribbon .....	39
2.2.1    Prova de conceito .....	42
3    Critério para a mitigação de tensões mecânicas.....	49
4    Forno EZ-Ribbon .....	55
4.1    Núcleo.....	59
4.2    Alimentação de matéria-prima .....	64
4.3    Controlo atmosférico.....	70
4.4    Sistema de tracção .....	71
4.5    Fontes de potência radiativa .....	76
4.5.1    Radiação incandescente focada por espelhos.....	76
4.5.2 <i>Laser</i> .....	85
4.6    Fonte de potência eléctrica .....	95
4.7    Análise experimental.....	96
5    Análise computacional por simulação termodinâmica (CFD-FEA) .....	104
5.1    Modelação e parametrização do sistema .....	107
5.1.1    Materiais.....	108

5.1.2	Condições fronteira .....	109
5.1.3	Arrefecimento .....	109
5.1.4	Zona fundida e fontes de aquecimento .....	109
5.1.5	Definição de malha computacional, condições iniciais e de convergência...	112
5.1.6	Resultados .....	113
5.2	Optimização por simulação termodinâmica .....	123
6	Monitorização e controlo térmico.....	130
6.1	Imagiologia Térmica .....	131
6.1.1	Quantidades radiométricas .....	132
6.1.2	Troca de radiação entre dois corpos .....	135
6.1.3	Emissão de um corpo negro .....	136
6.1.4	Troca radiativa entre um corpo negro e um detector.....	139
6.1.5	Emissividade do silício .....	140
6.1.6	Câmara térmica .....	151
6.1.7	Óptica e resolução espacial .....	157
6.1.8	Medição quantitativa por termografia.....	170
6.1.9	Instalação e Calibração.....	172
6.2	Estimulação da zona fundida eléctrica por LASER e Controlo de gradientes térmicos	179
6.2.1	Sistema de varrimento <i>Laser</i> .....	180
6.2.2	Controlo de gradientes térmicos.....	187
6.2.3	Novo sistema de manutenção térmica do “lago” .....	191
6.3	Análise experimental.....	199
6.3.1	Estimulação da zona fundida eléctrica .....	201
6.3.2	Lago .....	207
6.3.3	Análise de gradiente térmico .....	209
6.3.4	Análise da tensão mecânica residual.....	213
6.3.5	Análise da tensão de Von Mises.....	223

7	Conclusão .....	226
8	Referências .....	230
9	Índice de figuras .....	244

# 1 Introdução

O actual consenso da natureza antropogénica no fenómeno do aquecimento global e do seu impacto nas alterações climáticas tem impulsionado, nos últimos anos, uma revolução paradigmática das políticas internacionais e locais com vista à descarbonização da economia mundial. Um dos principais vectores de acção assenta na melhoria da eficiência energética dos processos conjugada com o aumento da produção energética proveniente de fontes renováveis e de baixo impacto ambiental. Esta estratégia tem-se reflectido particularmente na crescente procura de tecnologias de conversão da energia solar em electricidade e energia térmica, acima de tudo, porque o recurso é extremamente abundante e acessível em todo o planeta. Todavia, a possibilidade de massificação da utilização deste tipo de tecnologia dependerá do custo da energia útil que permite obter que, neste caso, não resulta do custo da energia primária em si (OPEX) mas sim do custo dos sistemas de conversão para energia final (CAPEX). Por este motivo, particularmente a energia fotovoltaica, tem sido alvo de significativos avanços tecnológicos tendo em vista a redução de custo dos painéis solares e aumento da sua eficiência, tornando-a actualmente numa das tecnologias para aproveitamento de energia de fonte renovável de crescimento mais dinâmico no mundo.

O ritmo acelerado da adopção de sistemas solares fotovoltaicos reflecte-se nos impressionantes 500 GWp de capacidade instalada em 2018, tendo apenas nesse ano contado com cerca de 100 GWp [1]. Esse ritmo acelerado de crescimento deverá continuar nos próximos anos, prevendo-se que a capacidade instalada venha a ultrapassar 1.5 TWp em 2023, à taxa média de crescimento expectável [1]. Em termos tecnológicos, os sistemas com base em tecnologias de silício cristalino tem dominado o mercado, contando actualmente com um fracção superior a 95% [2].

## 1.1 Produção de silício para PV

As principais razões para o recurso ao silício para produção de células fotovoltaicas incluem o facto de este ser um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e não ser tóxico, para além de corresponder ao semiconductor mais estudado devido à sua vasta utilização na indústria microelectrónica, o que faz com que a tecnologia do silício esteja, há bastante tempo, suficientemente madura para a sua disseminação em larga escala. Do ponto de vista das suas qualidades para aplicação fotovoltaica, o silício apresenta também um hiato energético ( $E_g$ ) convenientemente atractivo considerando a emissão espectral do sol. Em condições ideais, uma célula solar fotovoltaica de silício poderia converter 47.6% do espectro solar (considerando um espectro AM1.5, condição STC, e  $E_g=1.12$  eV) [3]. No entanto, até hoje, foram registadas eficiências máximas pouco superiores a 26% para células de silício monocristalino [4] (Figura 1.1). Esta diferença é justificada por diversos factores, entre os quais se salienta a qualidade cristalográfica do substrato de silício sobre o qual são construídas as células solares.

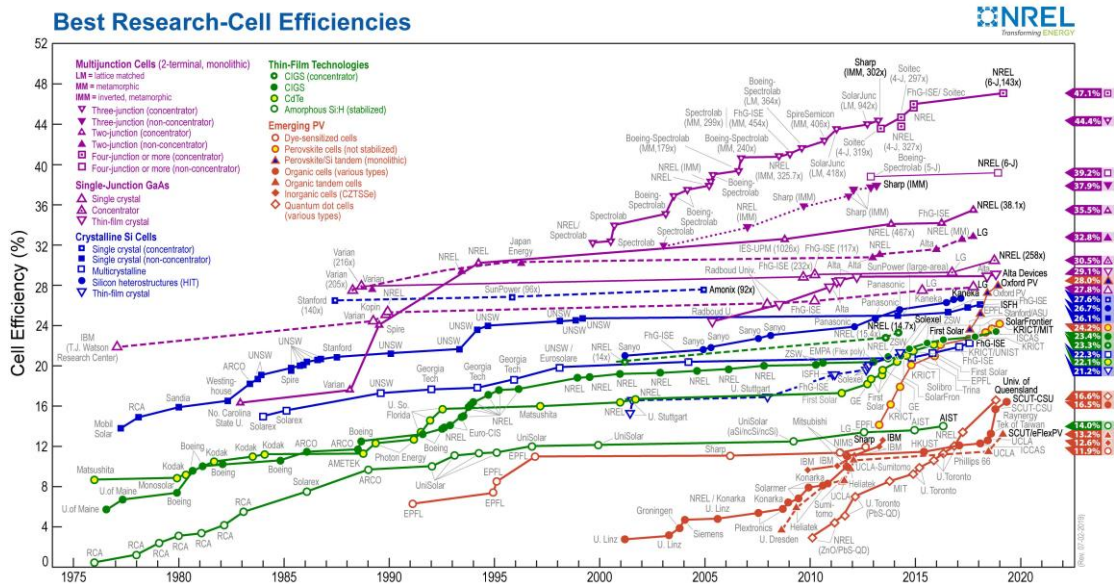


Figura 1.1 – Evolução temporal de recordes de eficiências de células solares fotovoltaicas registadas em laboratório, por tecnologia [4].

De facto, a qualidade do silício utilizado na produção fotovoltaica é determinante para a obtenção de boas eficiências. Os recordes alcançados foram conseguidos através do crescimento de silício

monocristalino (c-Si), de elevado grau de pureza e qualidade cristalográfica, através das técnicas tradicionais na indústria electrónica conhecidas por *Czochralski* (Cz) e *Float Zone* (FZ) [5]. No entanto, estas técnicas acarretam custos energéticos elevados que se reflectem no preço final do material obtido. Embora com eficiências demonstradas inferiores, a tecnologia de silício multicristalino (m-Si) é menos dispendiosa. O m-Si é obtido por solidificação direccional em cadinhos sob a forma de blocos, que são depois processados em lingotes. Quer o resultado destes processos sejam grandes cristais em forma cilíndrica (Cz e FZ) ou prismática (lingote), necessitam ainda de ser cortados na forma do elemento básico utilizado no fabrico das células solares fotovoltaicas, as *wafers*, que apresentam espessuras tipicamente compreendidas entre 150  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ . Esta operação de corte das *wafers*, traduz-se em perdas muito significativas de 40% a 50% de matéria-prima já processada termicamente, o que corresponde a cerca de 75% do custo final de uma célula fotovoltaica. Todavia, sem alternativas viáveis, a indústria fotovoltaica de larga escala continua dependente destes processos e, apesar disso, tem continuado a exibir uma notável curva de aprendizagem.

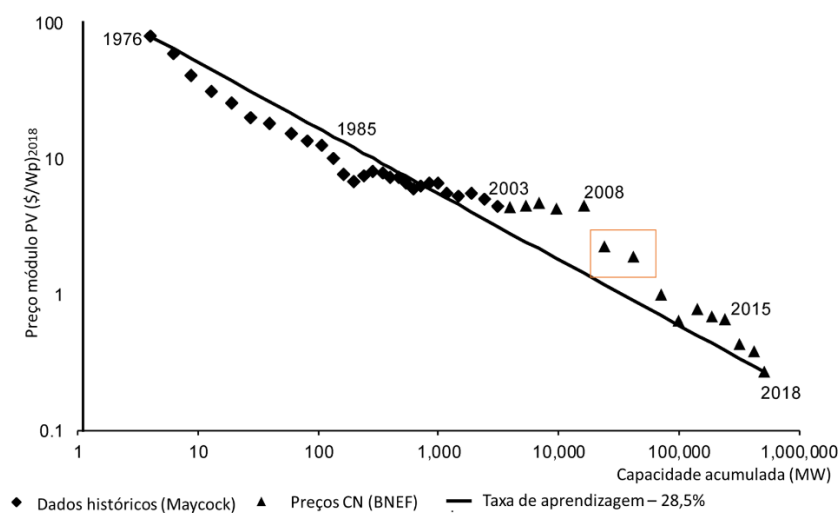


Figura 1.2 – Curva de aprendizagem de módulos de silício cristalino. Adaptado a partir de [6].

Nos anos que antecederam o início da investigação retractsada nesta tese, a pressão exercida pela crescente necessidade de matéria-prima do mercado de silício cristalino para produção de células solares fotovoltaicas, que até então se limitava a utilizar as sobras de matéria-prima de elevada qualidade utilizada na indústria microelectrónica, provocou um aumento considerável dos preços do silício cristalino. Desde meados dos anos noventa, e até 2008, este facto levou a taxas de

crescimento desses preços na ordem dos 30%, o que provocou a estagnação da curva de aprendizagem (LR) característica do mercado de módulos PV de silício cristalino [6], contrastando com o seu andamento normal: uma redução de custo de cerca de 25% a cada duplicação da produção acumulada. Este cenário impulsionou a procura de soluções alternativas que permitissem reduzir custos não comprometendo a qualidade e eficiência da tecnologia.

Ao longo de 2008, em pleno pico do preço de silício cristalino para produção fotovoltaica, as quotas de mercado de tecnologias, que até à época não tinham conseguido penetrar no mercado, começavam a ganhar alguma expressão (Figura 1.3), particularmente as de crescimento de fitas de silício cristalino.

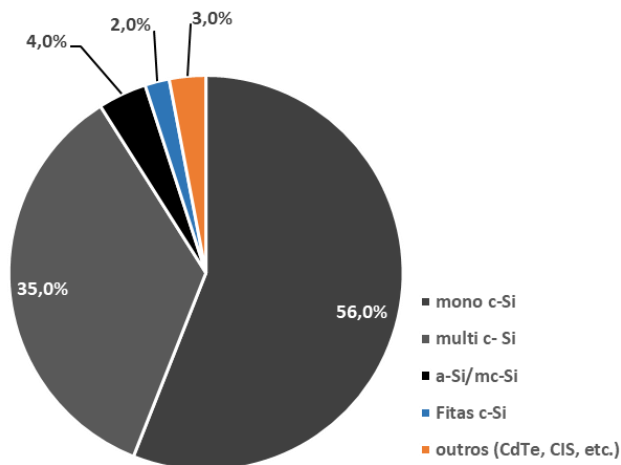


Figura 1.3 – Quotas do Mercado fotovoltaico por tecnologia, 2008.[7]

Ao analisar a estrutura de custos da produção de módulos fotovoltaicos (Figura 1.4) [8], conclui-se que os processos que decorrem desde a preparação da matéria-prima até à obtenção das *wafers*, a partir de silício metalúrgico, representa cerca de 20% do custo total de produção dos dispositivos. Adicionalmente, estes apresentam um peso igualmente relevante no consumo de energia do processo industrial, de cerca de 24% [9] (Figura 1.4). Estes factos justificam por si só a reacção de permeabilidade observada para novas técnicas de crescimento de silício cristalino directamente na forma de substratos com características geométricas adaptadas à fabrico de células fotovoltaicas evitando as tradicionais perdas de matéria-prima de elevada qualidade e energia.

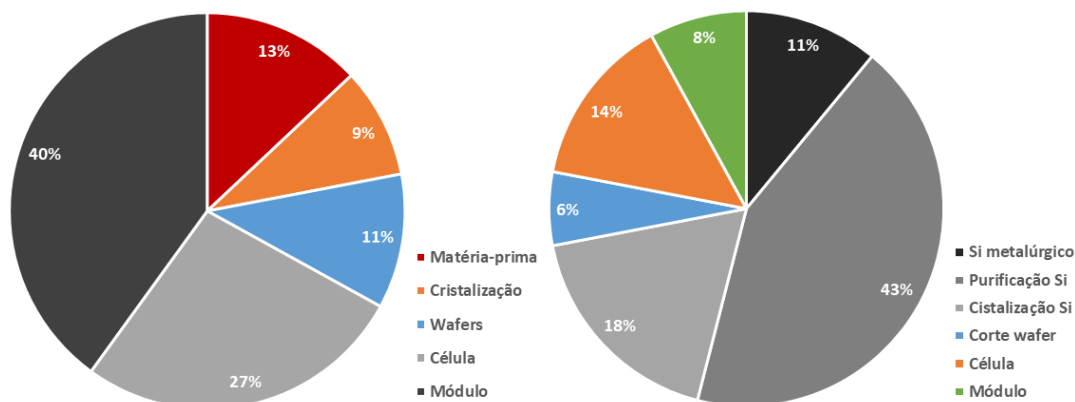


Figura 1.4 – Percentagens de custos associados aos processos de produção de módulos fotovoltaicos [8] (à esquerda); Quotas de energia consumida na produção de módulos fotovoltaicos [1] (à direita).

Vários processos deste tipo têm sido desenvolvidos nas últimas décadas e são denominados por técnicas de crescimento cristalino em fita (RGT – *Ribbon Growth Technologies*). A maioria destas técnicas tem como base a extracção das fitas a partir de silício fundido, outras têm origem em processos de crescimento epitaxial por CVD a partir de precursores gasosos, como o  $\text{SiH}_4(\text{g})$ . Apesar da investigação das RGT datar do início dos anos 1960s, a dificuldade de penetração no mercado deste tipo de material deve-se principalmente às modestas eficiências das células obtidas com os seus substratos, para o caso das que partem de silício fundido, ou às baixas taxas de produção que se reflectem em elevados períodos de retorno de investimento e preços desadequados ao mercado, no caso das tecnologias de crescimento epitaxial. Até agora apenas duas técnicas RGT se mostraram viáveis para produção industrial EFG [10] e a SR.

[11]. Estas, embora responsáveis pela pequena quota de mercado reservada às RGT referida anteriormente, não resistiram até a actualidade devido a dificuldades de adaptação aos padrões exigidos pela indústria de módulos fotovoltaicos.

A qualidade dos substratos de silício obtidos por RGTs a partir de silício fundido, tem sido limitada por excesso de defeitos cristalinos, causadas em parte por tensões termomecânicas introduzidas durante o processamento térmico, e também incorporação de impurezas por contacto com os cadinho de fundição, e extrusores e/ou outros suportes estruturais de apoio ao crescimento. Adicionalmente, os métodos utilizados para controlar a temperatura do silício líquido e o próprio controlo do arrefecimento durante a fase de cristalização requerem consideráveis quantidades de energia, reduzindo significativamente a eficiência energética dos processos e, por consequência,



aumentando o seu custo. Na tentativa de mitigar as questões que têm travado a penetração das tecnologias de crescimento de fitas na indústria, algumas frentes de investigação têm vindo a substituir o crescimento cristalino a partir de grandes volumes de silício fundido por silício granular, pó de silício, ou mesmo directamente a partir da fase gasosa. No entanto, nenhuma das propostas alcançou ainda a fase de industrialização [12].

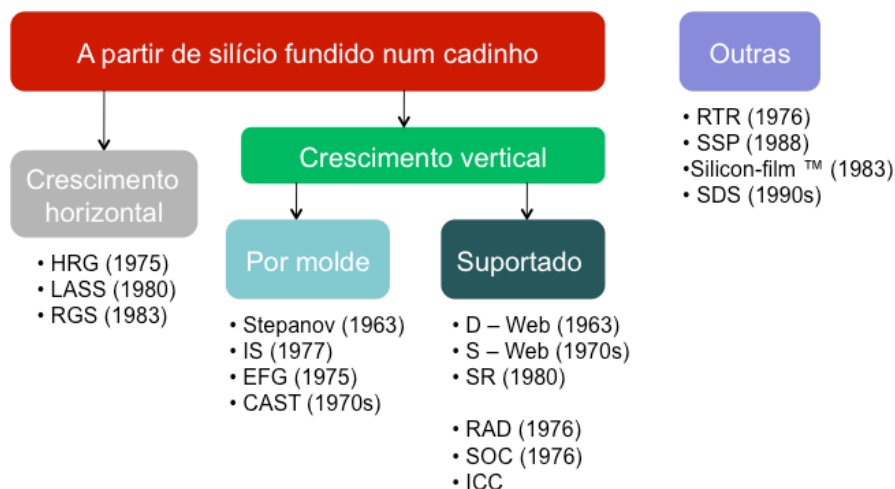


Figura 1.5 – Tecnologias de crescimento de fitas de silício cristalino agrupadas por características comuns.[13] - [34]

Na Figura 1.5 encontram-se listadas algumas das técnicas de processamento de fitas de silício, agrupadas de acordo com características comuns. Na Figura 1.6 e Figura 1.7, apresentam-se diagramas conceptuais de algumas delas, que se consideram relevantes pelo carácter disruptivo e inovador, e são de certa forma precursoras do conceito apresentado nesta tese.

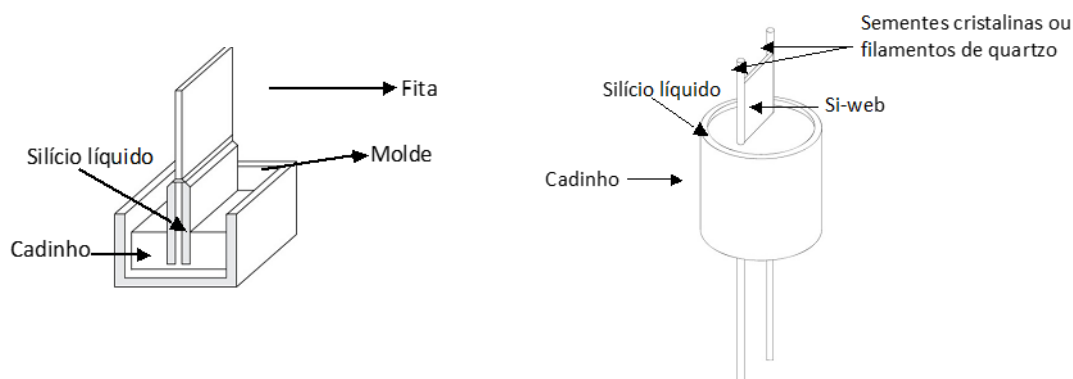


Figura 1.6 – Diagramas conceptuais de técnicas RGT de crescimento vertical: EFG (edge-defined film fed growth) desenvolvido pela Mobil/Tyco, à esquerda; e à direita, esquema comum das técnicas D-web (Dendritic Web growth), ESP (edge-supported pulling), SR (String Ribbon) que se distinguem pelo material dos filamentos de extracção por capilaridade.

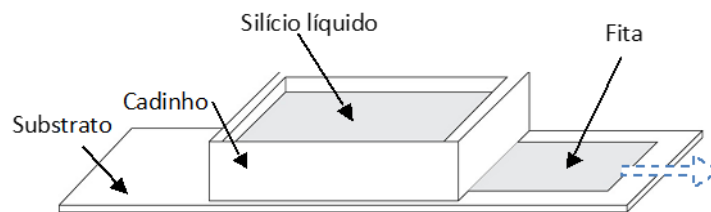


Figura 1.7 – Diagrama conceptual de produção horizontal: técnica RGS (*Ribbon Growth on Substrate*) desenvolvido pela Bayer.

A presente tese debruça-se sobre uma nova tecnologia para o crescimento de fitas de silício cristalino para aplicação fotovoltaica, o processo EZ-Ribbon, que visa ultrapassar as limitações das suas antecessoras através da introdução de conceitos inovadores com potencial para produzir substratos de elevada qualidade com baixos custos energéticos e desperdício quase nulo de matéria-prima.

## 2 Conceito EZ-Ribbon

O processo *E(electric)Z(one)-Ribbon*, sobre o qual se debruça o presente trabalho, consiste no crescimento de fitas de silício a partir de um capilar fundido criado e mantido por aquecimento de Joule (*EMZ-electric molten zone*). O conceito foi patenteado em 2007 por António M. Vallêra, et al [35] e tem vindo a ser objecto de estudo desde então no Laboratório de Aplicações e Fotovoltaicas da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Neste capítulo aborda-se a tecnologia de fusão de silício através da passagem de corrente eléctrica, no geral, os seus princípios de funcionamento e a sua aplicação em fitas de silício e, por fim, a conceptualização e prova do conceito do processo de crescimento de fitas de silício, EZ-Ribbon. São abordadas as principais limitações no desenvolvimento da técnica e formulam-se estratégias para a sua mitigação.

### 2.1 Zona fundida eléctrica

O recurso a corrente eléctrica para alcançar a fusão em semicondutores, foi introduzido, entre outras variadas técnicas de fusão destes materiais, por Pfann [36], como técnica de purificação de impurezas. Neste tipo de técnicas, categorizadas por técnicas de refinamento de zona [37], uma zona fundida flutuante é utilizada para modificar a distribuição de impurezas com maior solubilidade no estado líquido em materiais semicondutores cristalinos. O material semiconductor é recristalizado por varrimento de uma zona fundida flutuante transportando as impurezas até uma das extremidades do material cristalino que é depois descartada. A aplicação mais conhecida e largamente implementada na indústria de silício para a microelectrónica e tecnologia solar fotovoltaica é a técnica de zona flutuante (FZ) induzida por rádio-frequências em lingotes cilíndricos monocristalinos Cz [38]. Tipicamente, por questões ligadas à estabilização da zona flutuante, a técnica de FZ tem sido limitada a lingotes cilíndricos que são depois processados em *wafer*.

Numa das primeiras propostas de Pfann [39] a zona fundida flutuante é criada por dissipação de Joule através da aplicação de corrente eléctrica directamente no cristal semiconductor usando eléctrodos dispostos diametralmente no sentido longitudinal. O varrimento da zona é induzido pelo estabelecimento de gradientes térmicos por controlo da temperatura dos próprios eléctrodos tirando partido da resposta da conductividade eléctrica do semiconductor, efeito que se abordará em maior detalhe para o caso do silício mais adiante. Todavia, a ineficácia da técnica prende-se com a necessidade de manter a os eléctrodos longe da região fundida evitando contaminações por dissolução, o que reduz a capacidade de controlo da temperatura ao longo do cristal tendo em conta as elevadas temperaturas de fusão destes materiais, em particular do silício.

Outras configurações, propostas pelo mesmo autor [39], distinguem-se pela aplicação de um campo magnético externo ao cristal, evitando a utilização de eléctrodos e, por conseguinte, o contacto com materiais contaminantes. A corrente eléctrica gerada localmente, contida no plano perpendicular à direcção do campo magnético variável aplicado, é responsável pela fusão do material por efeito de Joule. Deslocando o cristal relativamente à posição da bobina de indução electromagnética ou vice-versa, promove-se o varrimento da zona fundida flutuante tirando partir da deslocação do gradiente térmico.

O recurso a corrente eléctrica nos processos de refinamento por zona fundida veio introduzir também a possibilidade de purificação dos materiais semicondutores por electrodifusão. Na presença de um campo eléctrico no material fundido, as espécies iónicas presentes tendem a segregar-se para um dos pólos. O transporte de massa destas impurezas, de origem metálica, é determinado pelas respectivas mobilidades iónicas no material fundido e pela densidade de corrente presente no fluido. Devido aos baixos coeficientes de mobilidade iónica, este mecanismo pode representar um factor limitante à velocidade de produção quando aplicado directamente a técnicas de crescimento cristalino, pelo que a sua eficiência em termos de purificação é condicionada pelas taxas de crescimento mínimas viáveis para a indústria. No final do processo, as regiões do cristal com maior concentração de impurezas podem depois ser removidas por corte mecânico ou através de técnicas de polimento químico.

Como referido, a característica comum dos semicondutores que permite recorrer à dissipação de Joule para criação de zonas fundidas electricamente é a variação da sua condutividade eléctrica com a temperatura. De modo inverso ao que se sucede nos metais, nos semicondutores, esta tende a

aumentar com a temperatura à medida que a densidade de portadores livres aumenta até que ocorra a ionização total e se alcance o comportamento metálico, à temperatura de fusão. A dependência da condutividade eléctrica com a temperatura é exponencial e pode ser traduzida de acordo com a seguinte expressão [40]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2k_B T} \quad (2.1)$$

na qual  $\sigma_0$  é constante,  $E_g$  representa a energia do hiato do semiconductor,  $k_B$  a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta, expressa em Kelvin. No caso particular do silício,  $\sigma_0$  assume o valor de  $1.77 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$  [41], o que faz com que mesmo à temperatura de fusão a condutividade eléctrica seja relativamente baixa quando comparada com a dos metais, como, por exemplo, é o caso do cobre, Figura 2.1, o qual, em torno da temperatura ambiente, apresenta valores de condutividade eléctrica cerca de três ordens de grandeza superior à do silício à temperatura de fusão.

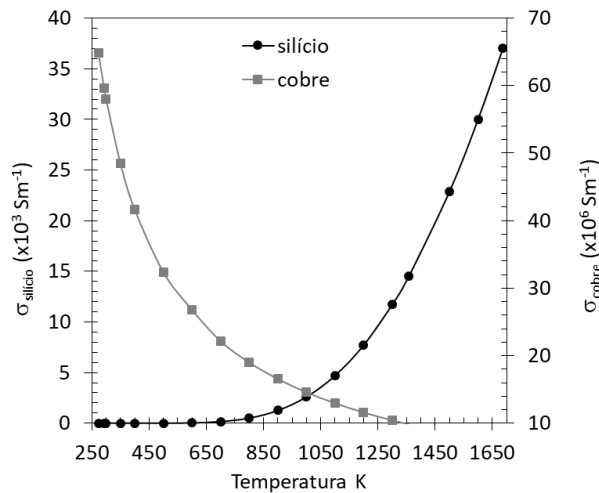


Figura 2.1 – Variação das condutividades eléctricas do silício e do cobre. [41] [42]

Ainda assim, o aumento da condutividade eléctrica do silício desde a temperatura ambiente até à temperatura de fusão é bastante significativo. Ao transitar de estado, o silício assume um comportamento metálico, o que se traduz num aumento abrupto da sua condutividade eléctrica, que transita de  $0.05 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ , no estado sólido, para  $1.23 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ , no estado líquido. [43] (Figura 2.2).

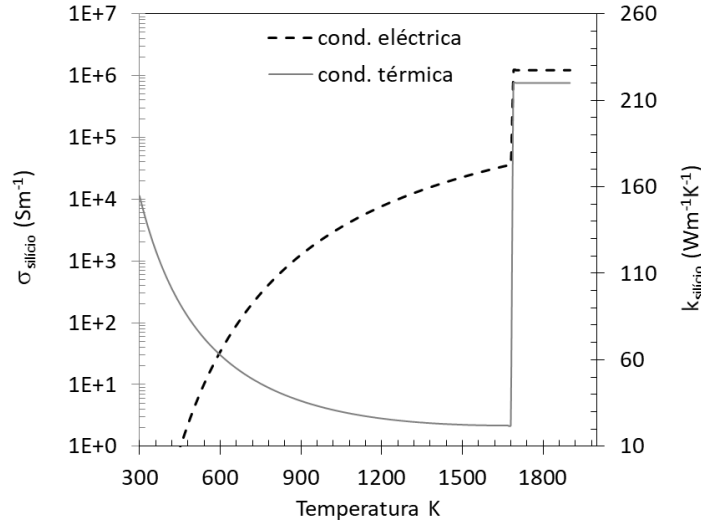


Figura 2.2 – Variação das condutividades eléctrica e térmica do silício com a temperatura [43] [44].

Conhecendo-se a dependência característica da condutividade eléctrica com a temperatura nos semicondutores, imagine-se a aplicação de um determinado potencial eléctrico a um volume arbitrário deste tipo de material. Inicialmente, a baixas temperaturas (i.e. temperatura ambiente), a resistividade é tal que a partir de determinada tensão aplicada a mínima corrente eléctrica que flui no volume contribui para o aumento da temperatura através do efeito de Joule, descrito pela equação (2.2),

$$\dot{Q}_J = \frac{J^2}{\sigma} dV \quad (2.2)$$

na qual  $\dot{Q}_J$ , representa o calor de joule,  $J$  a densidade de corrente, e  $V$  o volume sujeito à injeção de corrente eléctrica. Devido aos fenómenos de perdas de calor por radiação e convecção estabelecem-se gradientes térmicos que favorecem o aumento da condutividade eléctrica nas regiões interiores, que se tornarão mais quentes, e onde consequentemente a densidade de corrente será recursivamente maior. Este mecanismo de retroacção positiva evolui de elemento em elemento volúmico, concentrando a corrente eléctrica, até que se atinja a temperatura de fusão. Ao transitar de estado a condutividade eléctrica torna-se máxima e o efeito de Joule mínimo. No instante da transição de estado, a magnitude de corrente eléctrica que flui no material é denominada por corrente crítica,  $I_c$ . Bastante relevante para o efeito de concentração retroactiva da zona fundida eléctrica, é também o comportamento da condutividade térmica na fase sólida, que decresce fortemente com o aumento da temperatura evitando perdas significativas por

condução no sentido da periferia do volume em causa e acentuando os gradientes térmicos, particularmente junto à interface sólido-líquido, onde assume o valor mínimo, contribuindo assim para o confinamento e auto-estabilização da zona fundida eléctrica. No silício (Figura 2.2), a condutividade térmica varia de  $156 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , a 300 K, para  $220 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , à temperatura de fusão.

Apesar das características descritas favorecerem a criação de zonas fundidas eléctricas em semicondutores, a sua manutenção assenta num frágil equilíbrio facilmente perturbável por qualquer variação da distribuição de temperatura do material. O mesmo efeito de retroacção positiva que permite o confinamento da zona, em condições adversas, contribuirá catastroficamente para a migração da zona fundida, que dificilmente encontrará novas condições de equilíbrio. As principais causas para promoção de alterações nos gradientes térmicos estabelecidos no material são a variação dos coeficientes convectivos na superfície deste e das características emissoras das superfícies envolventes.

A elevada complexidade do controlo térmico envolvida na estabilização da zona fundida eléctrica é o maior factor limitante na definição da geometria dos sistemas, sendo que a que oferece melhores condições de estabilidade é a cilíndrica, pelo que a aplicação mais comum de técnicas de zona fundida eléctrica é em lingotes. Nesta, as perdas de calor são axialmente isotrópicas ao longo do seu comprimento, auto-estabilizando a zona no seu interior. Esta geometria foi adoptada a primeira vez por Pfann [39] num cristal de germânio no início dos anos sessenta. Este ensaio esteve na base das técnicas de refinamento de impurezas referidas anteriormente que no geral apresentam este tipo de orientação longitudinal, ao longo do qual se executa o varrimento da zona.

Na realidade das técnicas de cristalização e crescimento de fitas de silício algumas propostas de utilização de zonas fundidas eléctricas foram feitas e patenteadas no passado. Com particular interesse, devido à semelhança conceptual das configurações apresentadas com processo apresentado nesta tese, destacam-se a [45] (Figura 2.3) e [46] (Figura 2.4). Nestas, a corrente eléctrica é aplicada transversalmente no material, o que as distingue dos restantes métodos de zona fundida eléctrica em lingotes. Em ambas, os eléctrodos são constituídos pelo mesmo material do cristal evitando contaminações por contacto.

Na primeira [45], Kuhlmann-Schäfer propõe um método de crescimento cristalino no qual (Figura 2.3) os eléctrodos serviriam simultaneamente de molde. A zona de contacto de cada eléctrodo com o material fundido deveria possuir a largura da fita a cristalizar e encontrar-se espaçada do eléctrodo

antípoda pela espessura de fita pretendida. As secções de contacto deveriam apresentar uma espessura, por um lado, reduzida o suficiente para proporcionar níveis mínimos de densidade de corrente ao estabelecimento da temperatura fusão e, por outro lado, larga o suficiente de modo a garantir o confinamento da zona fundida, de espessura inferior. O gradiente térmico ao longo dos eléctrodos teria de ser tal que evitasse o excessivo consumo destes pela zona ou até mesmo a sua total fusão eléctrica. Esta técnica permitiria recristalizar fitas cristalinas, deslocando os eléctrodos em torno do material original ou até mesmo ser utilizada como mecanismo de crescimento, recorrendo aos próprios eléctrodos como fontes de matéria-prima.

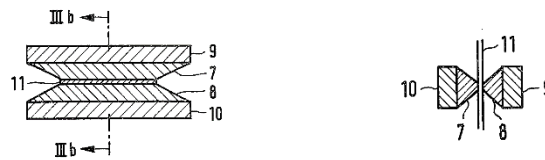


Figura 2.3 – Método patenteado por W.H. Kuhlmann-Schäfer para cristalização de fitas de materiais semicondutores. Corte longitudinal à esquerda e transversal à direita. III b – condutores eléctricos; 7 e 8 - eléctrodos semicondutores; 9 e 10 – suportes dos eléctrodos; 11 – fita cristalina. [45]

Na segunda [46], a matéria-prima seria forçada a subir até uma zona, mais estreita, onde se encontrariam dois ou mais eléctrodos. Nesta, uma fonte radiativa seria responsável por aquecer o material estimulando a sua fusão eléctrica. O material fluido seria então extrudido através de um molde, do mesmo material, de forma a conferir-lhe a sua forma final.

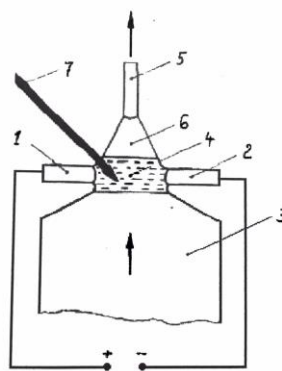


Figura 2.4 - Método patenteado por T. Wolfgang para o crescimento de fitas de materiais semicondutores. 1 e 2 – eléctrodos semicondutores; 3 – matéria-prima; 4- zona fundida eléctrica; 5 – fita cristalina; 6 – extrusor; 7 – fonte radiativa. [46]



Mais recentemente, na primeira década de 2000, outros dois métodos de geração de zonas fundidas eléctricas foram demonstrados no Laboratório de Aplicações e Fotovoltaicas da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, estando na génese da conceptualização do processo de crescimento de fitas de silício, EZ-Ribbon. Estes têm em comum o facto de as zonas fundidas também serem criadas transversalmente à orientação da fita de silício, mas nestes casos sob a forma de um capilar linear fundido de largura e espessura idênticas às do material sem qualquer sustentação física ao longo deste. Deste modo, os capilares possuem dois tipos de interface: interfaces líquido-sólido por contacto com a restante fita de silício e interfaces líquido-gás, com a atmosfera circundante. Esta característica introduz um novo desafio à estabilização da zona fundida eléctrica atendendo a diversos factores de instabilidade, tais como, a baixa tensão superficial do silício [47]. Após a sua formação, o capilar fundido tenderá a colapsar sobre si mesmo exigindo a manutenção de um estreito equilíbrio entre as condições de fronteira nas interfaces líquido-gás e controlo da espessura do próprio capilar. Ambos os métodos recorrem a radiação focada por óptica de concentração elíptica por reflexão para o aquecimento local da fita de silício de forma a reduzir a resistividade eléctrica e, assim, estimular a geração localizada do capilar fundido. Os gradientes térmicos estabelecidos através do ganho contribuem também para o confinamento da zona e varrimento da zona fundida eléctrica ao longo das fitas cristalinas, deslocando-as em relação ao sistema de concentração radiativo ou vice-versa.

Um dos métodos, demonstrado por Gamboa et al. [48] consiste na cristalização de tubos poligonais formados por fitas de silício (Figura 2.5) por indução de rádio frequência.

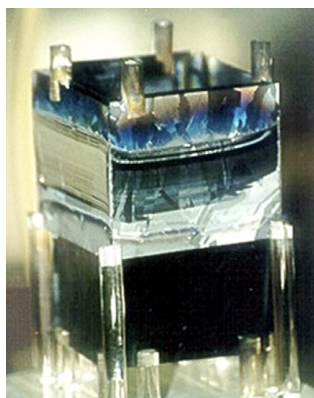


Figura 2.5 – Fotografia de um tubo quadrangular de silício recrystalizado pelo método apresentado por R.M. Gamboa.[48]

Em torno do tubo, constituído por fitas dispostas de modo a que as arestas longitudinais contactem entre si, encontram-se, no mesmo número de faces, espelhos elípticos munidos de lâmpadas tubulares de halogénio posicionados no foco elíptico junto ao espelho, cuja radiação é reflectida e concentrada numa linha focal em cada fita de silício (Figura 2.6). No interior do tubo, encontra-se uma bobine indutora do sistema de radiofrequência, que funciona como primário, sendo que o secundário corresponde à linha fechada constituída pelas zonas lineares complanares de maior temperatura das faces do tubo de silício, e portanto com maior condutividade eléctrica, condicionadas pelo aquecimento radiactivo. Ao longo da linha fechada é induzida a passagem de corrente eléctrica cuja densidade é aumentada de forma controlada até que ocorra a fusão. Estabelecido o capilar fundido, o varrimento é assegurado pela translação do tubo de silício relativamente ao indutor de RF e os sistemas de concentração radiativa.

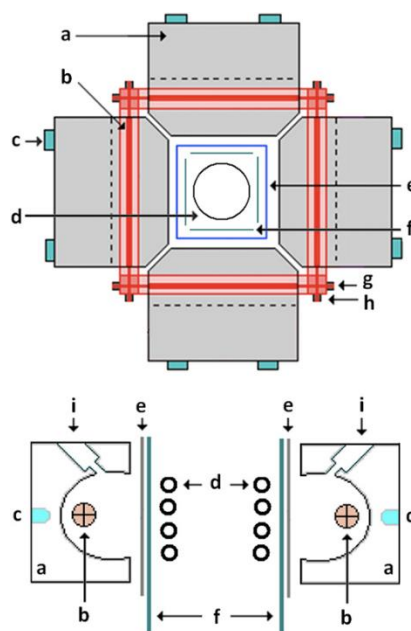


Figura 2.6 – Diagrama conceptual do método de cristalização de tubos poligonais de silício por indução RF. a – espelhos elípticos; b – lâmpadas tubulares de halogénio; c – canais de arrefecimento a água; d – indutor de RF; e – tubo de silício; f – escudos térmicos de silício; g e h, eléctrodos das lâmpadas; i – ranhura para controlo visual do processo. [48]

A outra técnica de recristalização por zona fundida eléctrica, publicada por I.Costa, et al. [49], corresponde a um projecto que tem vindo a ser desenvolvido paralelamente ao processo EZ-Ribbon, e que tem servido como plataforma de estudos e desenvolvimento da técnica de controlo da zona fundida eléctrica linear. Este tem permitido caracterizar a geração de capilares fundidos electricamente de diferentes comprimentos e espessuras e estudar mecanismos de controlo de

tensões mecânicas em fitas de silício cristalizadas por este método com vista a redução de efeitos de encurvamento, formação e multiplicação de deslocações no material e armazenamento de tensões mecânicas residuais na fita cristalizada. Para além das características do capilar fundido e propriedades mecânicas das fitas, tem sido também explorado o mecanismo de electrodifusão de impurezas iónicas em fitas de silício através do varrimento de zona fundida eléctrica linear. Tal como no método anterior, também neste, é utilizado um sistema de concentração elíptico responsável por aquecer uma zona linear na fita de silício, que neste caso é móvel permitindo a deslocação da zona fundida eléctrica ao longo da fita. A corrente eléctrica é fornecida ao sistema através de eléctrodos de alumínio arrefecidos que contactam a fita através de blocos de lã de grafite numa configuração do tipo *sandwich* (alumínio + grafite + fita de silício + grafite + alumínio), dispostos diametralmente e que servem simultaneamente de suporte mecânico à fita, disposta no plano transversal vertical do foco de concentração do espelho elíptico.

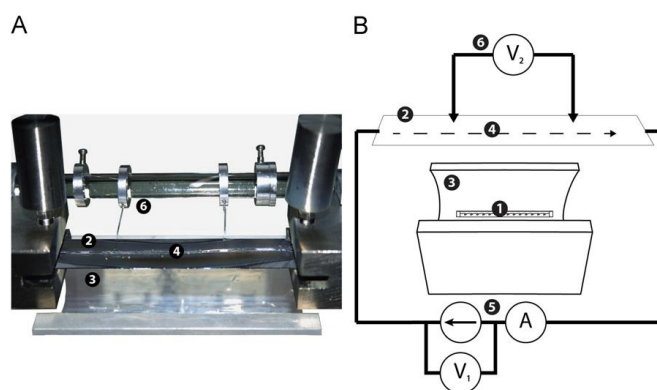


Figura 2.7 – Fotografia (A) e esquema de representação (B) do método de recristalização de fitas de silício por varrimento de zona fundida eléctrica linear. 1 – lâmpada tubular de halogéneo; 2 – fita de silício; 3 – espelho de concentração elíptica; 4 – zona de concentração de radiação e consequentemente de maior densidade de corrente eléctrica; 5 e 6 – fonte de corrente e sistemas de monitorização de potencial eléctrico. [49]

### 2.1.1 Zona fundida eléctrica linear em fitas de silício

Tal como observado por Pfann [39] em geometrias cilíndricas, a criação de uma zona fundida eléctrica deve-se à particular variação conductividade eléctrica nos semicondutores com a temperatura. Ao aplicar um determinado potencial eléctrico numa fita totalmente termalizada com o ambiente, a corrente distribui-se uniformemente dando lugar ao aquecimento desta por efeito de

Joule (Figura 2.8-I). Porém, principalmente devido à convecção junto aos bordos da fita, mais quente que o ambiente, estabelecem-se gradientes térmicos que favorecem naturalmente a redução da resistividade eléctrica na zona central da fita, onde a densidade de corrente eléctrica aumenta e, por conseguinte, o aquecimento por efeito Joule (Figura 2.8-II). O progressivo acentuamento do gradiente térmico entre a região central e os bordos culmina numa concentração crítica de corrente suficiente para fundir o material ao longo da linha entre os eléctrodos no centro do material (Figura 2.8-II).

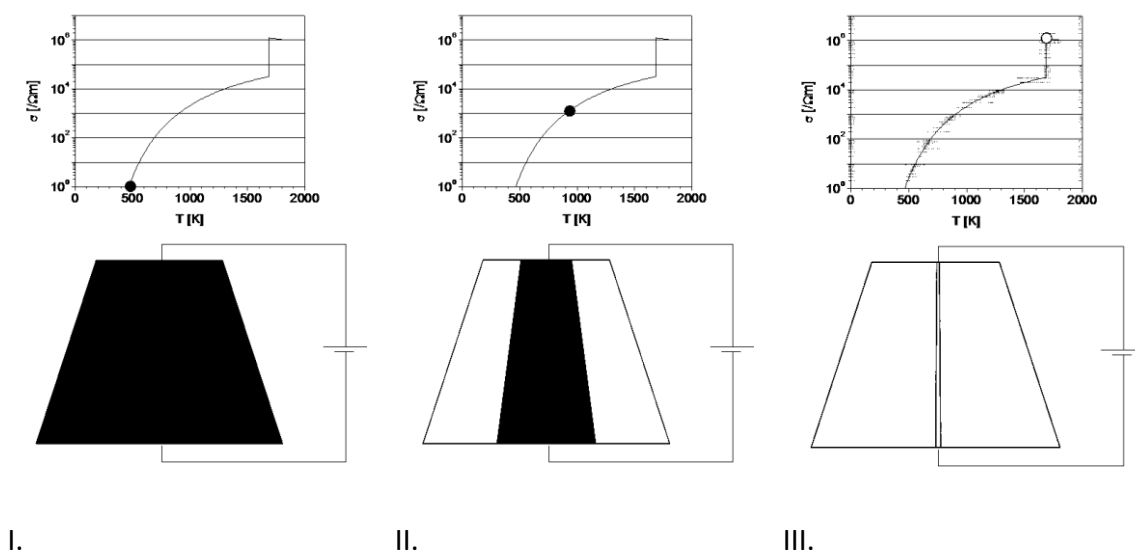


Figura 2.8 – Efeito da dependência da condutividade térmica com a temperatura na formação de uma zona fundida eléctrica numa placa de silício.

A Figura 2.9, mostra uma sequência de fotografias relativas a uma das primeiras demonstrações experimentais da criação de uma zona fundida eléctrica linear numa placa de silício com  $100 \times 20 \text{ mm}^2$  e  $450 \mu\text{m}$  de espessura [50]. A corrente eléctrica foi injectada na amostra através de dois eléctrodos de grafite separados por 90 mm. Na primeira fotografia ( $I = 20 \text{ A}$ ) é possível identificar os pontos de injeção de corrente através da maior temperatura correspondente à concentração de corrente em torno dos pontos de contacto dos eléctrodos. À medida que a corrente injectada aumenta, torna-se claro o efeito de retroacção positiva responsável pela concentração das linhas de corrente na zona central da placa de silício até que a zona fundida linear se forma na totalidade ( $I = 40 \text{ A}$ ).

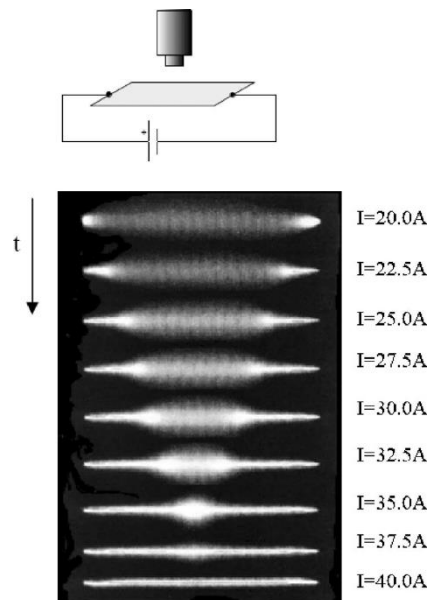


Figura 2.9 – Sequência de fotografias relativas à criação de uma zona fundida linear eléctrica numa placa de silício. No topo encontra-se um esquema simplificado do posicionamento da câmara fotográfica relativamente à placa de silício. (t – refere-se ao sentido da evolução temporal). [50]

Apesar do princípio da criação de uma zona fundida eléctrica ser conceptualmente simples, a sua estabilização e manutenção, nomeadamente em geometrias planas, é particularmente desafiante.

Os resultados de um primeiro modelo analítico unidimensional proposto por António M. Vallêra, et al. [51], representativo de uma zona linear fundida eléctrica criada no centro de um volume cilíndrico semiconductor permitiram concluir que o princípio essencial, de um ponto de vista eléctrico, para a geração e manutenção da zona fundida linear eléctrica estável baseia-se no controlo da corrente e, portanto, da potência fornecida. Embora represente apenas o mecanismo retroactivo positivo de concentração de corrente do ponto de vista eléctrico, não contemplando transferências de calor nem a existência de gradientes térmicos pré-estabelecidos, o modelo permite correlacionar a variação da secção da zona fundida com as densidades de corrente no fluido e sólido com relativo sucesso. Em suma conclui que:

- a secção da zona fundida tende a aumentar com o aumento da corrente total injectada, assim como a fracção de corrente que flui na fase fluida;
- a resistência do material diminui drasticamente com o aumento da corrente, podendo a correspondente derivada atingir valores negativos;

- a densidade de corrente na fase fluida atinge o seu máximo quando a corrente atinge o valor critico para a formação do capilar,  $I_c$ , a partir do qual diminui.

Um segundo modelo, semi-analítico, aplicado através de uma análise unidimensional de elementos finitos com dependência temporal é apresentado em [52]. Este recorre à formulação sugerida pelo primeiro [51] para a componente eléctrica do problema, adaptada a uma geometria plana, e introduz a componente de transferência de calor na análise. Dada a sua relevância para o entendimento do fenómeno zona fundida eléctrica, o modelo publicado é aqui descrito assim como as suas principais conclusões. No entanto na descrição que se segue é feita uma reorientação axial, por maior conveniência, atendendo à configuração adoptada no processo de crescimento cristalino EZ-Ribbon.

Considere-se uma fita de material semiconductor de largura,  $L$ , comprimento,  $W$ , e espessura,  $t$ , e admita-se que a zona fundida é formada transversalmente ao longo da largura da fita e possui uma espessura,  $\delta$ .

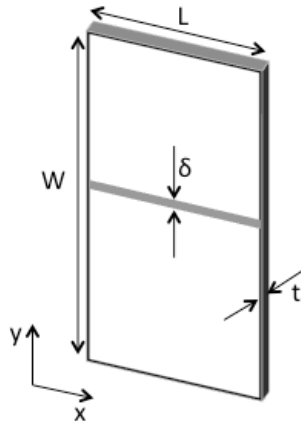


Figura 2.10 – Diagrama adaptado de [52] para a representação de uma fita de silício.

Do ponto de vista eléctrico, o sistema é equiparado a um circuito de duas resistências em paralelo ligadas a uma fonte de corrente. As resistências representam as diferenças de conductividade eléctrica entre a fase líquida e a fase sólida da fita de silício, que são aqui consideradas constantes uma vez que a sua variação é muito menor do que a diferença entre si (Figura 2.2). A corrente que flui no sistema em determinado instante é dada pela soma das duas componentes,

$$I = j_l \delta t + j_s (W - \delta) t \quad (2.3)$$

sendo que  $j_l$  e  $j_s$  correspondem às respectivas densidades de corrente no líquido e sólido. O aquecimento de Joule correspondente à corrente dada pela equação (2.2) pode ser reescrito por unidade de largura, como:

$$Q_J = \frac{j_l^2}{\sigma_l} \delta t + \frac{j_s^2}{\sigma_s} (W - \delta) t \quad (2.4)$$

Por sua vez, a espessura da zona fundida em cada elemento de largura é determinada pela corrente disponível e a potência de dissipação por efeito Joule,  $\dot{Q}_j$ ,

$$\delta = \frac{I^2}{\dot{Q}_j(\sigma_l - \sigma_s)t} - \frac{\sigma_s}{\sigma_l - \sigma_s} W \quad (2.5)$$

mostrando que  $\delta$  é superior para menores espessuras e comprimentos da fita. Recorrendo à definição da corrente crítica,  $I_c$ , como sendo a corrente a partir da qual se forma o capilar fundido em toda a espessura/largura da fita, a espessura da zona fundida pode ser reescrita como

$$\frac{\delta}{W} = \frac{\sigma_s}{\sigma_l - \sigma_s} \left( \left( \frac{I}{I_c} \right)^2 - 1 \right) \quad (2.6)$$

o que indica que a fracção de material fundido relativamente à restante fita, ao longo do comprimento, varia com o quadrado da corrente que atravessa o material. A mesma equivalência pode ser atribuída à fracção de corrente que percorre o fundido.

$$\frac{I_l}{I} = \frac{\sigma_s}{\sigma_l - \sigma_s} \left( \left( \frac{I}{I_c} \right)^2 - 1 \right) \quad (2.7)$$

Quanto à resistência eléctrica da zona fundida, é expressa por

$$R = R_c \left( \frac{I_c}{I} \right)^2 \quad (2.8)$$

em que  $R_c$ , é a resistência eléctrica imediatamente antes da fusão ser alcançada. Uma potencial redução abrupta do coeficiente de resistência até valores próximos de zero ou negativos apontam para a necessidade de controlo efectivo da corrente evitando o rápido aumento desta, prevenindo assim uma fusão descontrolada.

Quanto à componente termodinâmica, o modelo introduz os mecanismos conjugados de trocas de calor: por radiação, convecção e condução. O cálculo destes, permite estimar os gradientes térmicos em torno da zona fundida, sendo que a condução térmica possui um especial impacto, uma vez que, tal como referido anteriormente (Figura 2.2), a conductividade térmica do silício sólido decresce com a temperatura,  $156 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a  $300\text{K}$ , para  $22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , imediatamente antes da fusão, na qual varia abruptamente uma ordem de grandeza, fixando-se em  $220 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  no fluído.

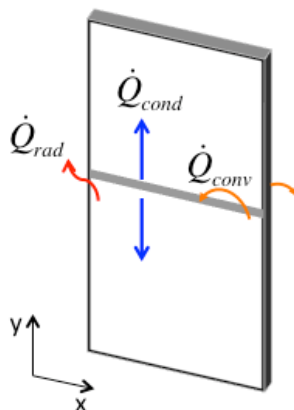


Figura 2.11 – Esquema de referência aos mecanismos de transferência de calor actuantes numa fita de silício com uma zona fundida estabelecida transversalmente.

Já sugerido em [51], o modelo incorpora também um ganho de potência radiativa localizado na região de formação da zona fundida, que na realidade funciona como mecanismo de estimulação à formação da zona fundida através da redução local da resistividade eléctrica, e actua simultaneamente como estabilizador da zona, evitando desvios à linearidade. Por exemplo, em [50], registaram-se (Figura 2.12) desvios da zona devido à existência de gradientes térmicos diferentes dos dois lados da zona fundida, provavelmente consequentes de efeitos convectivos na fita acima da zona fundida. Nestes casos, o mesmo efeito de retroacção positiva responsável pela concentração das linhas de corrente e formação do capilar fundido, fará com que toda a zona se desloque descontroladamente no sentido do lado com menor gradiente térmico. Simultaneamente, a baixa conductividade térmica do material fundido contribui para uma lenta perda de energia da região varrida pela zona, provocando uma distribuição descontrolada da corrente formando uma membrana de material fundido que rapidamente colapsa devido a efeitos de tensão superficial.



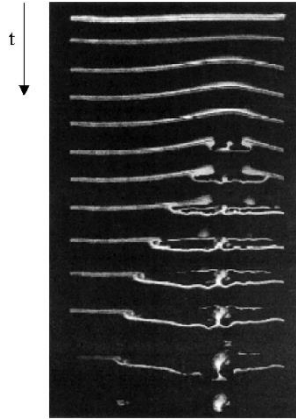


Figura 2.12 -Sequência de imagens de uma ruptura da zona fundida devida a um desvio no sentido vertical (t, refere-se ao sentido da evolução temporal). [50]

A fonte radiativa considerada, é do tipo de concentração de radiação de lâmpadas de filamentos linear por espelhos elípticos, como descrito nas técnicas de cristalização introduzidas anteriormente [48][49] e cuja formulação analítica para a potência radiativa da radiação focada por espelhos utilizada se pode encontrar em [47]. No modelo descrito, foi considerado um sistema de dois espelhos elípticos, um para cada face da fita.

Assim, o balanço térmico estabelecido em cada elemento volúmico da fita de silício à distância  $y$  do centro da fita, distribuídos ao longo do comprimento, é representado pela equação

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\dot{Q}_j}{\rho c} + \frac{\dot{Q}_{rad}}{\rho c} - \frac{\dot{Q}_{perdas}}{\rho c} \quad (2.9)$$

na qual  $k$  corresponde à condutividade térmica,  $\rho$ , à densidade e  $c$ , ao calor específico. Quanto às potências,  $\dot{Q}_j$  diz respeito à dissipação por efeito de Joule por unidade de volume,  $\dot{Q}_{rad}$  ao ganho radiativo proveniente do sistema de concentração radiativa e  $\dot{Q}_{perdas}$  agrega as perdas convectivas e radiactivas em cada elemento.

Reforçando uma das principais conclusões retiradas do modelo cilíndrico [51], apresentam-se na Figura 2.13 os resultados que correlacionam a espessura da zona fundida com a corrente injectada na fita e a fracção desta que é conduzida na fase fluida. O modelo prevê que a espessura da zona fundida aumenta rapidamente com a corrente injectada após a fusão e que a fracção de corrente que flui no capilar aumenta com a secção deste. Esta característica é especialmente relevante do ponto de vista da eficiência energética de um processo de processamento de fitas de silício que

recorra à zona fundida eléctrica como alternativa a outros que dependam, por exemplo, exclusivamente do aquecimento radiativo.

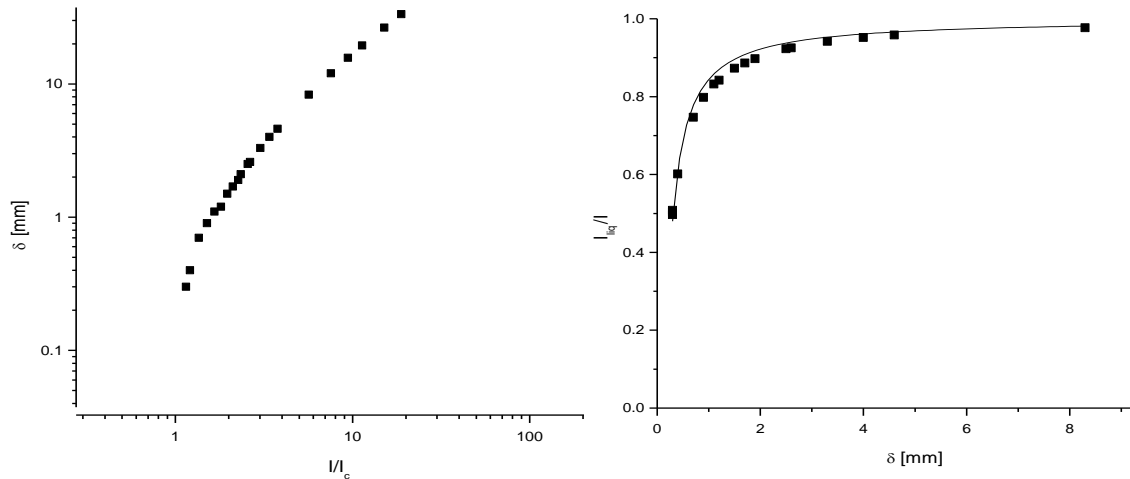


Figura 2.13 – Evolução da espessura da zona fundida eléctrica com a corrente, à esquerda. Fração da corrente no líquido em função da espessura da zona fundida, à direita. A linha refere-se ao modelo analítico, puramente eléctrico e os pontos, aos resultados do modelo numérico de diferenças finitas. [51]

Na publicação do presente modelo, é feita a comparação entre os dois métodos através de uma análise para uma fita de 30 mm de largura, na qual se estabelece uma zona de 1 mm de espessura. Os resultados mostram que o recurso à zona eléctrica é cerca de duas vezes mais eficiente do que um sistema puramente óptico. Repare-se, no gráfico da direita na Figura 2.13, que para uma zona fundida eléctrica com 1 mm de diâmetro, cerca de 87% da corrente injectada flui na fase líquida perdendo-se apenas 13% no aquecimento da restante fita.

Outros resultados bastante relevantes para o dimensionamento de sistemas de (re)crystalização de fitas de silício, são a resposta da espessura do capilar fundido aos restantes parâmetros geométricos da fita que, devido à natureza unidimensional da análise, são apenas a espessura e o comprimento. Verifica-se, na Figura 2.14, que a espessura da zona diminui com ambos os parâmetros geométricos, dando particular relevância à variação com o comprimento, a qual prevê que a sua estabilização a partir dos 15 mm. Este resultado tem particular interesse na definição da distância máxima a que uma zona fundida eléctrica deve ser mantida do bordo de uma fita para que não se verifiquem variações de espessura, neste caso 7.5 mm.

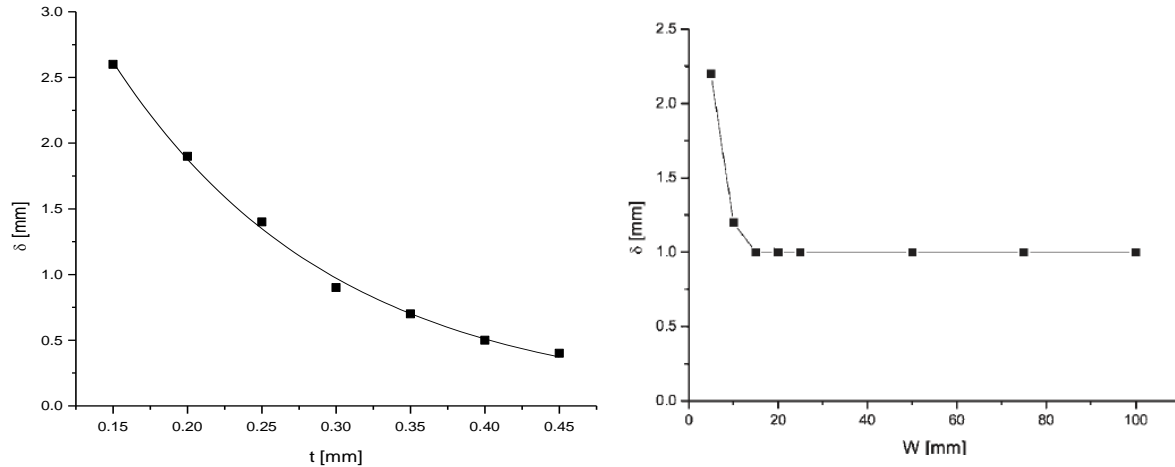


Figura 2.14 – Dependência da espessura da zona fundida eléctrica com a espessura (à esquerda) e comprimento da fita (à direita). [51]

## 2.2 EZ-Ribbon

Conceptualmente, o processo EZ-Ribbon consiste numa técnica de crescimento de fitas de silício cristalino, através de uma zona fundida linear eléctrica, directamente na forma desejada, a partir de grânulos de silício de elevada pureza. Distinta de todas as técnicas de crescimento de fitas existentes até hoje, esta visa o crescimento de substratos de silício para produção de células solares fotovoltaicas de elevada qualidade cristalográfica, isenta de contaminantes sem desperdício de matéria-prima e com elevada eficiência energética.

Tal como patenteado [35] (Figura 2.15), o processo parte de uma zona fundida eléctrica criada numa fita disposta na vertical, que é alimentada por silício líquido proveniente de um reservatório de matéria-prima, através de capilares também criados electricamente. A zona fundida eléctrica, é gerada na fita através dois eléctrodos, também estes de silício, que a contactam por intermédio de outras duas pequenas placas de silício (estabilizadoras ou intermédias), dispostas transversalmente, evitando o colapso dos eléctrodos na zona fundida. O reservatório de matéria-prima consiste num pequeno volume de silício fundido directamente na superfície de um dos eléctrodos, e alimentado continuamente por pequenos grânulos de silício de elevada pureza durante o crescimento da fita cristalina. Este, encontra-se confinado por um pequeno tubo (anel) de quartzo, com o qual não

contacta directamente. O confinamento serve o propósito de controlo isolado das condições da atmosfera local, por exemplo, para fins de dopagem. A fusão do reservatório pode ser feita através de radiação, electricamente, por indução de rádio-frequências ou microondas. Entre o reservatório e a zona fundida, é estabelecido um capilar fundido electricamente ao longo do eléctrodo, através do qual se faz o transporte de massa por capilaridade até à zona fundida. Devido à simetria do sistema em relação à zona fundida, o crescimento pode ser promovido em qualquer direcção vertical, ascendente ou descendente. Para além de evitar potenciais contaminações provenientes do contacto com outros materiais, o conceito de injeção lateral de massa na presença de um campo eléctrico, permite, por princípio, segregar impurezas de origem metálica para uma das extremidades da fita cristalina que pode ser removida posteriormente, por exemplo, por corte ablativo.

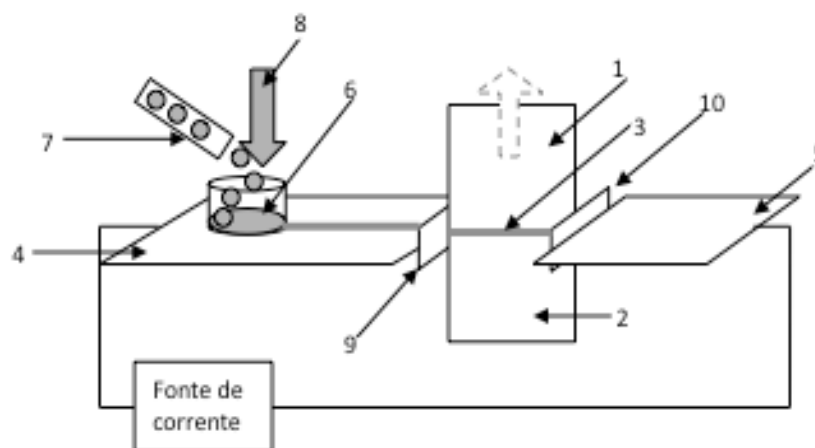


Figura 2.15 – Esquema do processo EZ-Ribbon como patenteado [35]. Legenda: 1- fita de silício em crescimento; 2 – fita original; 3- zona fundida eléctrica linear; 4 e 5 – eléctrodos de silício; 6 – reservatório de matéria-prima fundida; 7 – silício granular; 8 – aquecimento radiativo; 9 e 10 – placas intermédia de silício.

Embora em fase de desenvolvimento, o processo EZ-Ribbon reúne características bastante atractivas à sua industrialização. De um ponto de vista de eficiência energética, requer menores quantidades de energia devido ao pequeno volume de silício fundido a manter durante o crescimento cristalino, aliado ao facto do processo de aquecimento depender essencialmente da dissipação de Joule na zona de concentração de corrente eléctrica que é por natureza menos exigente quando comparado com a fusão e manutenção de silício líquido em cadinhos de fundição. Do ponto de vista da qualidade cristalográfica, com vista o processamento de células solares fotovoltaicas, esperam-se obter substratos livres de contaminantes uma vez que não existe contacto com outros materiais que não silício durante o processo de crescimento por zona fundida (tipo *Float*

Zone), para além da hipótese de purificação por segregação de espécies metálicas. Por último, do ponto de vista económico, apontam-se como pontos distintivos o facto de se prever a conversão total da matéria-prima em fitas de silício prontas a integrar o processo clássico de fabrico de células solares fotovoltaicas e, portanto, evitando o habitual desperdício associado ao corte de *wafers*, e a ausência de consumíveis de custo elevado (ex: cadinho de fundição sacrificial e fio de corte diamantado). Desta forma, o processo EZ-Ribbon, é sugerido como um caminho alternativo à cadeia clássica de produção de substratos de silício (Figura 2.16) para aplicação fotovoltaica, evitando um conjunto de etapas de elevada intensidade energética e de desperdício de matéria-prima de elevada qualidade. Estima-se, atendendo aos custos evitados, que esta técnica representa um potencial de redução do custo total de uma célula solar fotovoltaica de silício cristalino de cerca de 40%.

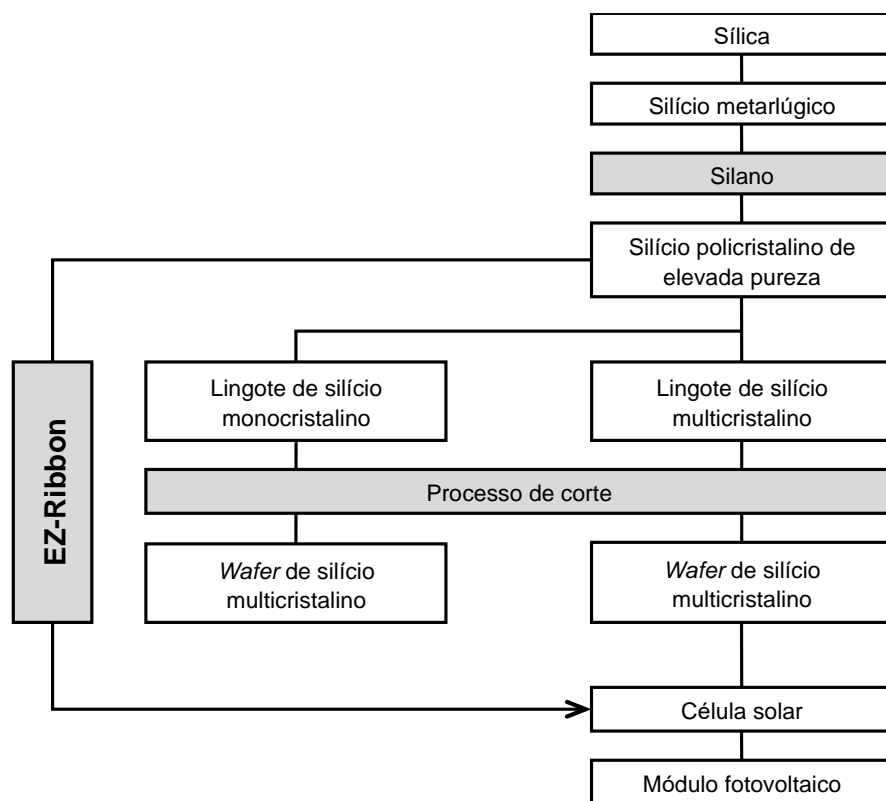


Figura 2.16 - Posicionamento do processo EZ-Ribbon na cadeia clássica do processamento de silício na produção de sistemas solares fotovoltaicas.

### 2.2.1 Prova de conceito

Desde a sua conceptualização, ao longo das últimas duas décadas, têm vindo a ser estudados os vários mecanismos envolvidos no processo EZ-Ribbon: fusão da matéria-prima, geometria dos eléctrodos, sistema de alimentação de matéria-prima e sistema de tracção. Este estudo, tem vindo a ser feito conjugadamente através do desenvolvimento de sucessivas gerações de protótipos que permitiram provar o conceito de crescimento cristalino de fitas de silício a partir de uma zona fundida linear eléctrica. No entanto, apesar de se considerar que este método se encontra amadurecido quanto à geometria basilar dos componentes de silício e ao fenómeno de criação da zona fundida eléctrica, o processo continua distante da reprodutibilidade e, como tal, de se tornar industrializável.

Tanto os resultados como a configuração dos protótipos foram, na sua maioria, mantidos confidenciais até à data por questões relacionadas com a manutenção da propriedade intelectual dos mesmos. Nesta secção apresenta-se de modo não exaustivo a configuração adoptada que conduziu à prova de conceito, através do crescimento cristalino de 7 mm numa fita de silício multicristalino de 30 x 100 mm<sup>2</sup> com 300 µm de espessura, e que se constitui como precursora das soluções implementadas no forno actual.

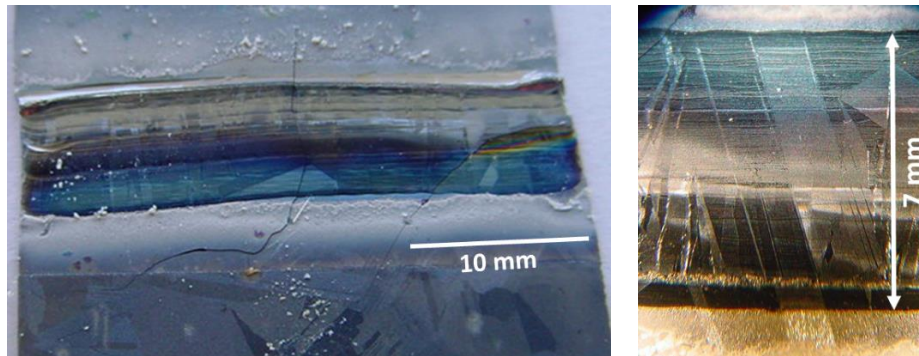


Figura 2.17 – Crescimento cristalino de 7 mm num fita de silício multicristalino com 30 mm de largura e 240 µm de espessura, através da técnica EZ-Ribbon.

Os vários protótipos foram desenvolvidos no sentido de estudar o crescimento vertical de fitas de silício, tal como descrito na patente [35]. Progressivos ensaios experimentais demonstraram maior estabilidade da zona fundida eléctrica e menos quebras mecânicas para crescimentos no sentido descendente, uma vez que os gradientes térmicos estabelecidos na fita de silício são mais estáveis

na parte inferior, relativamente à posição do capilar fundido. Tal deve-se ao comportamento convectivo do gás circundante que se assume mais turbulento e, portanto, errático na extracção de calor na parte superior da fita. Na Figura 2.18, mostra-se o diagrama conceptual do crescimento vertical da fita de silício, no qual se representa também o pormenor do mecanismo de transporte de massa desde o reservatório de matéria-matéria prima fundida, que se denominou por “lago”, por via de um capilar fundido, “rio”, até à zona fundida. Estes, são criados directamente num dos eléctrodos, também de silício, responsáveis pela condução de corrente eléctrica até à fita, ao centro.

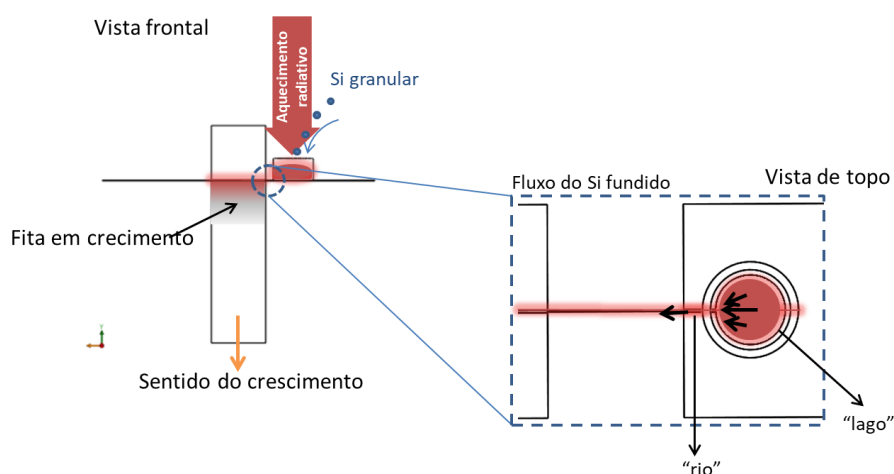


Figura 2.18 – Diagrama conceptual do crescimento vertical de silício cristalino através do processo EZ-Ribbon.

Nos primeiros estudos dedicados à formação e estabilização da zona fundida eléctrica a partir dos quais se chegou à configuração nuclear da estrutura de placas de silício utilizadas actualmente [50] foram ensaiadas várias configurações, nas quais se utilizaram como eléctrodos estruturas de grafite pirolítica de elevada densidade e qualidade espectroscopia ( $<1$  ppm), com vista a minimização da contaminação da fita de silício, que se mostraram inviáveis devido à molhagem significativa destes pelo silício fundido. No contacto inicial utilizaram-se ângulos de contacto dos eléctrodos com o silício superiores a  $30^\circ$  [53][54] mas que rapidamente decresciam devido à reacção do silício com o carbono formando SiC na interface, estabelecendo assim pontes rígidas com a fita que inviabilizavam a sua utilização num processo de crescimento. A solução encontrada foi a utilização de pequenas placas de silício dispostas transversalmente entre a fita e os eléctrodos, as placas intermédias. Mais tarde, de modo evitar qualquer contaminação, os eléctrodos de grafite foram substituídos por placas de silício, que vieram conferir maior robustez estrutural devido ao aumento da área de contacto com a fita, via placas intermédias. Esta configuração, utilizada até hoje, ganhou particular relevância com a evolução dos eléctrodos em termos de área e forma, no sentido de um

deles vir a acolher o reservatório de matéria-prima e assegurar assim o transporte de massa sem contactar elementos que não o silício. O contacto eléctrico entre os terminais da fonte de potência e os eléctrodos de silício convergiu, nesta fase, para uma estrutura em *sandwich*, [49], composta por uma estrutura metálica (alumínio ou aço *Inox*) em forma U, arrefecida através de canais de água, que abraça o conjunto [lã de grafite + placa de silício + lã de grafite] (Figura 2.19). A largura do conjunto deve ser comparável à dos eléctrodos de silício, de modo a não concentrar demasiado a injeção de corrente evitando assim aumentos localizados de temperatura por efeito de Joule e, consequentemente fusões indesejadas.

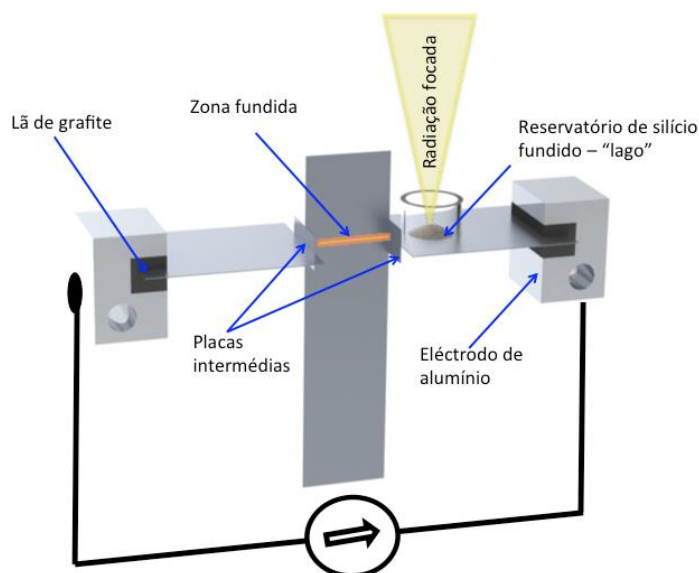


Figura 2.19 – Diagrama do sistema nuclear de placas de silício do processo EZ-Ribbon.

Tendo por base as configurações adoptadas nos estudos anteriores relativos à criação de capilares fundidos electricamente em placas de silício [48][49] e o conhecimento de sistemas de focagem de radiação como mecanismo de fusão em técnicas de recristalização de fitas de silício [47], recorre-se também, na técnica EZ-Ribbon, à tecnologia de concentração de radiação proveniente de lâmpadas de halogéneo por via de espelhos elípticos (Figura 2.20) como mecanismo de condicionamento local da temperatura, sem contacto, para estimulação da criação da zona fundida eléctrica. Na configuração utilizada na prova de conceito, o sistema contou com lâmpadas de halogéneo de 1000W, com temperatura de cor de 3400 K, focadas através de espelhos com um rendimento óptico de cerca de 50% [50]. Este tipo de sistema, foi também adoptado no presente estudo pelo que é descrito e caracterizado em maior detalhe no próximo capítulo.



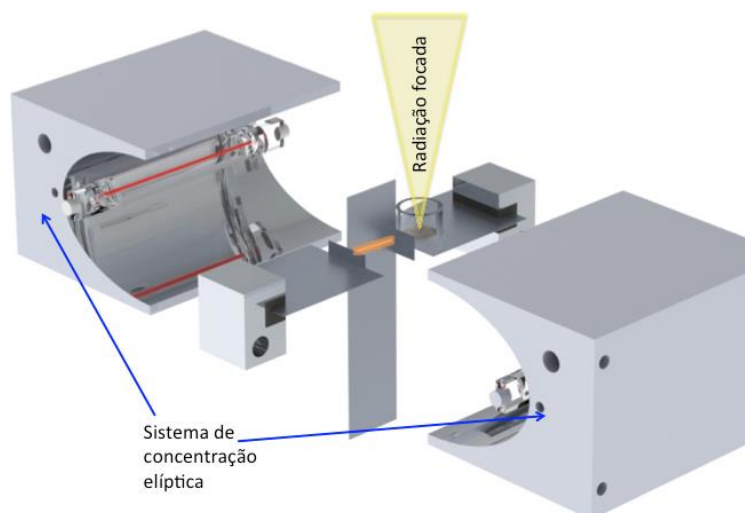


Figura 2.20 diagrama alusivo à configuração do sistema de aquecimento radiativo utilizado para estimular a criação da zona fundida eléctrica na técnica EZ-Ribbon.

O aquecimento, para fusão da matéria-prima, foi também garantido por um sistema de concentração radiativa. Neste caso, a radiação emitida por uma lâmpada de arco de elevada potência (2kW), com uma temperatura de cor de 6200K [50], era focada através de um espelho elipsoidal num outro espelho cónico, que, por sua vez, se encontrava acoplado ao anel de quartzo responsável pelo confinamento do reservatório dos grânulos de silício (Figura 2.21). O espelho cónico assume-se, nesta configuração, como um componente multifuncional, que para além de integrar o sistema óptico, funciona como funil para a condução dos grânulos de silício até ao “lago” e também como ponto de injeção de argon para controlo atmosférico do reservatório de matéria-prima. A alimentação dos grânulos de silício (de diâmetros compreendidos entre 0.3 mm e 0.7 mm) é assegurada por um mecanismo vibratório (Figura 2.22), também ele precursor do utilizado actualmente. É composto por um reservatório de grânulos de silício que são conduzidos através de um tubo de quartzo até ao espelho cónico, sujeito a uma vibração induzida por um cone electromagnético que é, por sua vez, excitado através de um gerador de sinal em dente de serra de frequência e amplitude ajustadas às taxas de alimentação desejadas. A injeção de argon gasoso no sistema de alimentação era também feita através deste sistema, sendo canalizado pelo mesmo tubo de transporte dos grânulos.

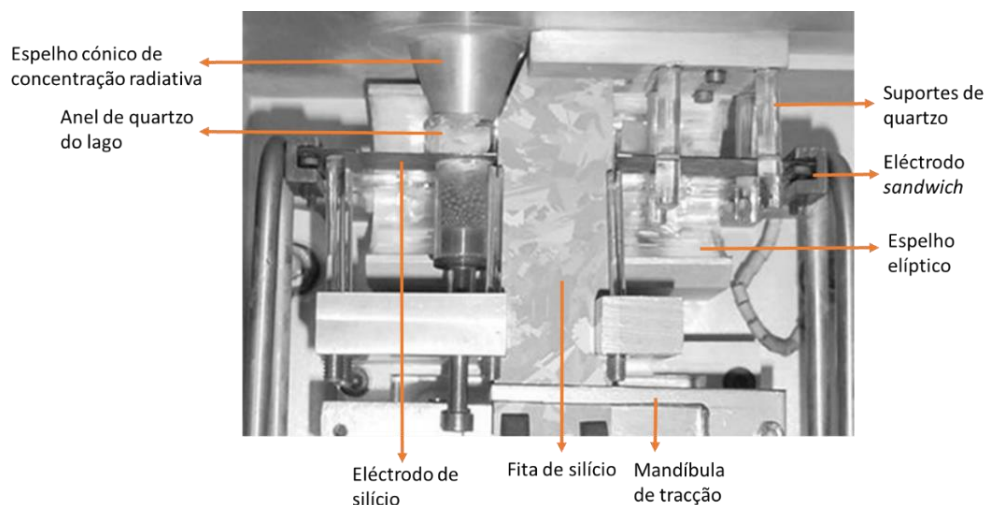


Figura 2.21 – Fotografia do protótipo do forno EZ-Ribbon que conduziu à prova de conceito.

O forno, em si, consistia numa câmara de alumínio arrefecido por canais de água, no interior da qual a atmosfera era mantida inerte, através da injeção de argon. No seu interior, o conjunto de placas de silício eram sustentadas por eléctrodos de aço inox, dispostos diametralmente e acoplados aos de silício através da estrutura *sandwich*. Pequenos varões de quartzo, estrategicamente fissurados, eram responsáveis pelo alinhamento e posicionamento vertical dos eléctrodos e placas intermédias de silício; sendo que o eléctrodo do “lago” era sujeito à tensão vertical, no sentido ascendente, de um tubo de quartzo idêntico ao de confinamento dos grânulo de modo a garantir o acoplamento deste com o espelho cónico. Nesta configuração, os eléctrodos eram dotados de liberdade de movimento no plano e direcção da zona fundida de forma a acomodar pequenas dilatações térmicas dos elementos de silício. Em baixo, uma mandíbula ligada a um sistema de tracção era responsável pelo movimento descendente da fita. Este último, consistia num motor de passo exterior à câmara do forno, acoplado a um parafuso sem fim que transmitia o movimento para o interior.

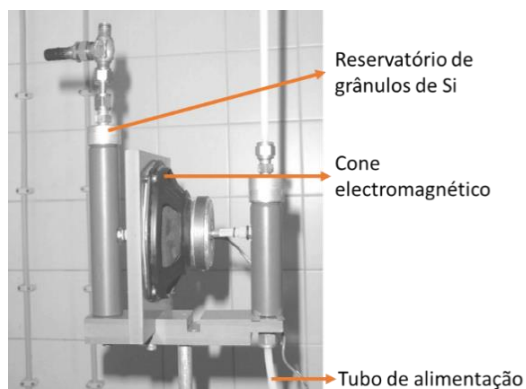


Figura 2.22 – Sistema de alimentação de matéria-prima.

Na Figura 2.23, encontra-se um fotograma do vídeo de prova de conceito do crescimento cristalino de fitas de silício, obtido com uma velocidade de tracção de  $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . No fotograma é também possível identificar o “lago” fundido. Nas fotografias da Figura 2.24, encontram-se em maior pormenor, o reservatório de matéria-prima e o capilar de condução de silício líquido à zona fundida.

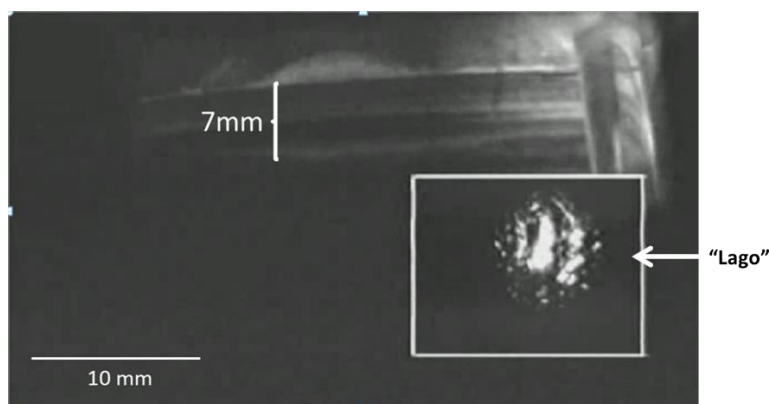


Figura 2.23 – Fotograma do vídeo de prova de conceito do crescimento cristalino de fitas de silício através da técnica EZ-Ribbon.

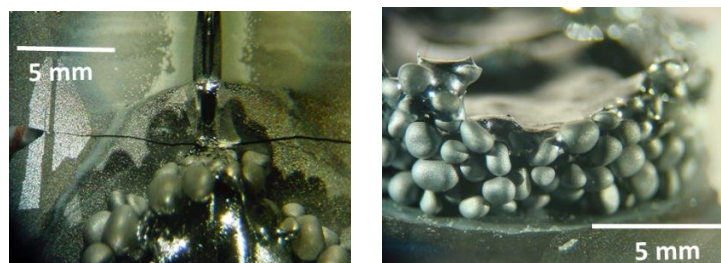


Figura 2.24 – Fotografias do reservatório de alimentação de matéria-prima, “lago”. A primeira, à esquerda, contém a assinatura da ligação à zona fundida na fita, “rio”.

Apesar de provado o conceito EZ-Ribbon, a taxa de sucesso demonstrada no crescimento cristalino foi extremamente baixa. Não obstante, o estado de desenvolvimento processo é notável, atendendo ao relativo curto período de estudo decorrido e o nível de recursos que se tiveram disponíveis para a sua investigação quando comparados com outras técnicas de crescimento de fitas de silício. Neste ponto, é necessária a compreensão da correlação do comportamento térmico, com parâmetros como a largura da fita de silício, taxas de alimentação e crescimento, de forma a mitigar os constrangimentos até aqui encontrados para o crescimento sustentado de fitas de silício através da técnica EZ-Ribbon. É neste contexto que se integra o presente trabalho, cujo objectivo específico assenta na caracterização do comportamento térmico da fita nas condições de trabalho alcançadas

até então, com vista a compreender as principais causas de falhas ligadas à quebra da fita de silício durante o processo, inviabilizando o crescimento cristalino. Os trabalhos decorreram num novo forno, que reúne as principais características dos protótipos anteriores, no qual se introduziram novas tecnologias de monitorização da temperatura na fita, e de controlo activo de gradientes térmicos.

### 3 Critério para a mitigação de tensões mecânicas

Sendo as rupturas das placas de silício identificadas como a maior barreira ao desenvolvimento da técnica EZ-Ribbon, introduz-se nesta secção um conjunto de noções da teoria da elasticidade e breves considerações quanto à origem de tensões termo-mecânicas em processamentos térmicos de silício.

No formalismo clássico da teoria de elasticidade linear tridimensional na mecânica dos meios contínuos [55], a tensão ( $\sigma$ ) é definida como o resultado de uma força que actua sobre uma superfície de um corpo.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

Considere-se um elemento infinitesimal representado por um paralelepípedo no interior de um corpo deformável, cujas faces são paralelas aos planos ortonormados de um referencial cartesiano (Figura 3.1). Mediante a direcção e sentido de actuação da força sobre o corpo, a tensão pode ser descrita vectorialmente, no espaço, através de um tensor tridimensional (3.2)

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

no qual o primeiro índice corresponde à direcção normal ao plano de actuação e o segundo à direcção da tensão. As tensões  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  e  $\sigma_{zz}$  são designadas por tensões normais, e as restantes  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) são as tensões de corte ou tangenciais. No caso das tensões normais, o sinal dos componentes é determinado pelo resultado da sua aplicação no sólido, a sua compressão, no caso negativo, ou a tracção, no caso positivo. Por convenção, as tensões de corte são consideradas positivas quando apontam no mesmo sentido do seu respectivo eixo coordenado caso a tensão normal externa ao sólido, no mesmo ponto de aplicação, tenha também o mesmo sentido do respectivo eixo coordenado.

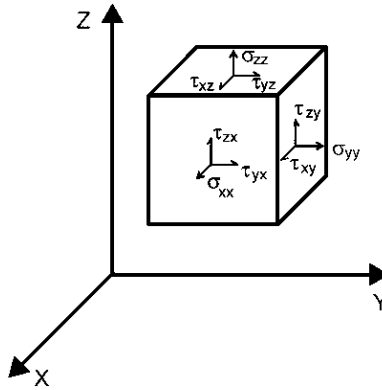


Figura 3.1 - Estado de tensão num elemento sólido de volume infinitesimal.

Por sua vez, a deformação do corpo sólido, é caracterizada pela extensão dos elementos lineares (deformação linear) definidos no domínio do sólido e pela distorção (deformação angular) entre os mesmos. A deformação,  $\varepsilon$ , é também descrita por um tensor, que no âmbito das pequenas deformações lineares dispensa termos de segunda ordem (das formalizações gerais de Green-Lagrange e Almansi):

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.3)$$

sendo  $\mathbf{u} = \{u_1, u_2, u_3\}^T$ , o vector deslocamento que representa a distância percorrida pelo ponto material entre a posição inicial e a posição instantânea subsequente no processo de deformação correspondente à configuração deformada.

As tensões e deformações relacionam-se através da lei de Hooke generalizada que, na teoria da elasticidade linear, impõe uma constante de proporcionalidade entre as duas. Assim, um corpo específico deforma-se na presença de tensões de acordo com a relação

$$\sigma = C \varepsilon \quad (3.4)$$

em que C corresponde à matriz, de 4ª ordem, das constantes elásticas (ou coeficientes de deformação) características de cada material. No caso de materiais lineares homogêneos e isotrópicos, em que todos os planos estabelecem condições de simetria elástica a matriz C é bastante simplificada e a lei de Hooke generalizada toma a forma

$$\sigma = 2\mu \varepsilon + \lambda \text{tr}(\varepsilon)I \quad (3.5)$$

na qual  $I$ , simboliza a matriz identidade, e  $\lambda$  e  $\mu$ , são as constantes de Lamé, o primeiro parâmetro de Lamé e o módulo de corte, respectivamente, que são neste caso dados por

$$\lambda = \frac{Ev}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad \mu = \frac{E}{2(1 - \nu)} \quad (3.6)$$

onde  $E$  é o módulo de Young (ou constante elástica), que descreve a resposta de deformação linear à aplicação de uma tensão segundo determinada direcção; e  $\nu$  é o coeficiente de Poisson que caracteriza a contracção em relação à direcção de aplicação de uma tracção aplicada no mesmo plano do material.

O material sólido, quando sujeito a um tensão crescente, é então deformado elasticamente de acordo com a respectiva constante linear até atingir o limite de escoamento, a partir do qual a deformação deixa de ser reversível e ocorre deformação plástica. O valor de tensão crítica aplicada até este ponto é conhecido por tensão de cedência ou de escoamento,  $\sigma_e$ . Durante a fase plástica, ou seja, durante a aplicação contínua de uma tensão  $\sigma_e$  ou de tensões superiores, o material é deformado até ao ponto de limite de resistência a partir qual poderá ocorrer a ruptura. Tipicamente, estes parametros são obtidos experimentalmente através de ensaios de tracção, através dos quais se constroem os diagramas de Tensão-Deformação característicos de cada material (Figura 3.2). Esta característica varia consoante a temperatura do material uma vez que tanto o módulo de Young como o de corte apresentam dependências com a temperatura.

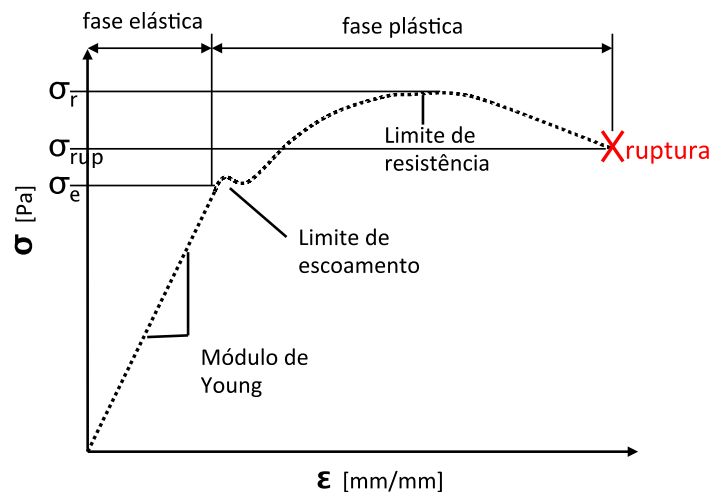


Figura 3.2 – Diagrama de tensão-deformação típico de um material dúctil.

O silício cristalino, como semicondutor, é um material frágil à temperatura ambiente, pelo que na presença de tensões (de tracção ou compressão) não apresenta escoamento antes da ruptura que ocorre ainda na fase elástica do material. Contudo, num processo térmico como o de crescimento de fitas a partir de material fundido, o silício é submetido a gradientes térmicos que resultam numa heterogeneidade no material, que se torna dúctil com o aumento da temperatura, nas regiões mais quentes. A transição térmica para o regime viscoplástico tem sido reportada como abrupta (com  $\Delta T < 5^\circ \text{C}$ ) [56] e embora a temperatura em que ocorre não esteja bem definida na literatura, é habitualmente indicada como compreendida entre os  $600^\circ \text{C}$  e os  $800^\circ \text{C}$  [57] dependendo de características geométricas e microestruturais do material, por exemplo, entre outras, a orientação cristalina [58], o tipo e densidade de defeitos, tais como deslocações, presentes na rede cristalina antes do processo térmico [59]; a presença de tensões mecânicas residuais armazenadas no cristal; tipos e concentração de impurezas presentes, em particular o oxigénio intersticial [58]; ou granulometria, no caso do silício multicristalino [60] [61]. Outros autores consideram simplesmente que a transição térmica para o regime viscoplástico ocorre a cerca de metade da temperatura de fusão do material [57]. A esta temperatura, chama-se temperatura de transição frágil-dúctil,  $T_{FD}$ , e define a transição térmica entre as fases elástica e plástica do material.

Aquando na fase plástica, para temperaturas superiores à  $T_{FD}$ , as deformações são caracterizadas pela tensão de corte,  $\tau$ . O seu aumento é responsável pela indução de deslocações, como mecanismo microscópico de relaxação, que se multiplicam e propagam com o aumento desta. A partir de determinada tensão de corte termo-elástica, para uma densidade máxima de deslocações, ocorrem as deformações plásticas de um ponto de vista macroscópico. Uma amostra de silício inicialmente livre de deslocações, quando entra na fase plástica manifestará tensões superiores ao que se verifica após a criação e multiplicação de deslocações à medida que a temperatura aumenta. A Figura 3.3, reúne um conjunto de resultados experimentais, compilados em [62], que mostram a evolução da tensão de corte com o aumento de temperatura em placas de silício cristalino, e que demonstram o efeito descrito.



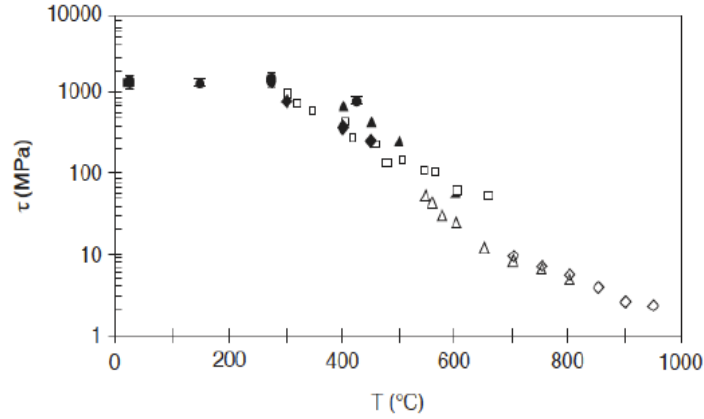


Figura 3.3 – Compilação de valores de tensão de corte ao longo da temperatura. [62]

As deslocações e as tensões serão apenas libertadas a temperaturas próximas da fusão, nas quais a energia na rede cristalina é suficiente para se reorganizar.

Em técnicas de crescimento a partir de material fundido, ou de zona fundida flutuante como é o caso do EZ-Ribbon, a qualidade cristalina dependerá da qualidade dos gradientes térmicos que se estabelecem desde a temperatura de fusão, onde as tensões termo-elásticas são nulas.

Neste trabalho adoptou-se o modelo simplificado apresentado em [63], utilizado para determinar analiticamente os requisitos do arrefecimento ao longo de fitas em técnicas de crescimento cristalino. Este parte do princípio que, para fitas cristalinas, a componente da tensão ao longo da espessura é negligenciável, podendo aplicar-se as condições de análise no plano,

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0 \quad (3.7)$$

podendo a tensão térmica,  $\phi$ , ser determinada a partir das soluções de tensão da seguinte equação:

$$\nabla^4 \phi = -\alpha E \nabla^2 T = -\alpha E (\partial_x^2 T + \partial_y^2 T) \quad (3.8)$$

com,

$$\sigma_{xx} = \partial_y^2 \phi; \quad \sigma_{yy} = \partial_x^2 \phi; \quad \sigma_{xy} = -\partial_{xy}^2 \phi \quad (3.9)$$

sendo  $\alpha$  o coeficiente de expansão térmica e  $E$ , o módulo de elasticidade. Tomando o referencial da Figura 2.10, apresentada anteriormente, considera-se que as temperaturas se conservam ao longo da largura variando apenas em comprimento,

$$\partial_x T = \partial_x^2 T = 0 \quad (3.10)$$

o que permite adoptar a condição de simetria em torno do eixo-longitudinal da fita de silício ( $x=0$ ) ao longo do comprimento  $W$ . Assim a eq.(3.8) pode ser reescrita para este caso específico como,

$$\phi(W, x) = (-\alpha E/24)(x^2 - C^2)^2 \partial_y^2 T \quad (3.11)$$

sendo  $C$  metade da largura ( $L$ ) da fita. Estabelece-se assim para critério de mitigação de tensões de origem térmica durante o crescimento cristalino de fitas de silício, o estabelecimento de perfis térmicos o mais lineares possível desde a zona fundida (Figura 3.4), de modo a minimizar a segunda derivada parcial da temperatura, pelo menos até alcançar valores de temperatura abaixo dos quais as tensões termo-elásticas deixam de ser significativas.

$$0 = \partial_y^2 T \quad (3.12)$$

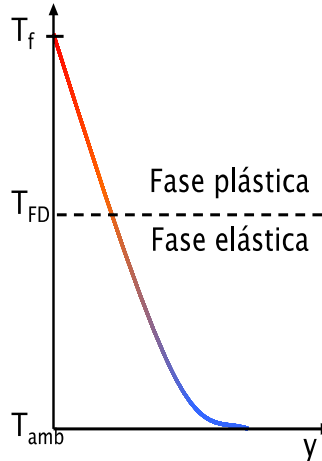


Figura 3.4 – Perfil de temperatura ideal para o crescimento cristalino de fitas, segundo [63].

Como consequência deste critério, o gradiente térmico a estabelecer deve ter em conta a viabilidade da velocidade de crescimento cristalino que depende da extração do calor latente para cristalização da fita. Tal deve ser ajustado de forma a que:

$$\partial_y T = -v H/K \quad (3.13)$$

sendo  $K$  a condutividade térmica e  $H$ , o calor latente volúmico.

## 4 Forno EZ-Ribbon

O forno EZ-Ribbon (Figura 4.1), especialmente desenvolvido no âmbito do presente trabalho, foi inicialmente projectado conservando as características principais dos seus antecessores, porém a sua geometria e volume foram pensados com vista a facilitar adaptações que permitissem explorar os mecanismos envolvidos na técnica com maior versatilidade.

O sistema pode ser dividido em seis blocos funcionais (Figura 4.2), classificados de acordo com objectivo operacional dos seus constituintes:

- Núcleo;
- Sistema de alimentação de matéria-prima;
- Sistema de controlo de atmosfera e pressão;
- Sistema de tracção;
- Sistemas de potência:
  - Sistema de aquecimento óptico;
  - Sistema de alimentação eléctrica.



Figura 4.1 – Fotografia do Sistema EZ-Ribbon.

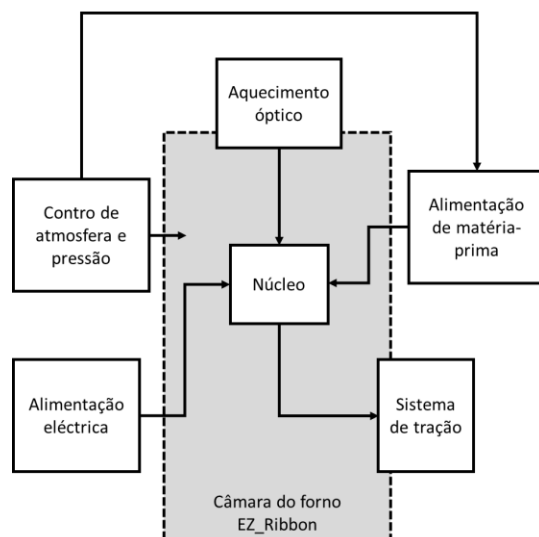


Figura 4.2 – Diagrama de blocos dos grupos de sistemas que compõem o forno EZ-Ribbon.

A envolvente do forno, em si, é constituída por três partes distintas com funções estruturais e de interface entre o ambiente exterior e o interior da câmara (Figura 4.3). É constituída por uma parede fixa, sustentada por uma estrutura com quatro guias através das quais é possível deslocar as restantes faces externas do forno, que aqui se designam por tampa. O material utilizado para a construção nas partes que constituem a câmara do forno e o perfil vertical da estrutura de translação foi o alumínio. As guias, são varões de aço inoxidável de diâmetro calibrado sobre os quais se deslocam rolamentos lineares, também eles de aço inoxidável, que se encontram embutidos em quatro estruturas de suporte fixas junto aos vértices de cada uma das faces verticais da tampa, paralelas ao movimento de translação. O movimento linear é assegurado por um êmbolo pneumático (*Isoclair*), que se encontra fixo na estrutura de translação, e cujo ponto de actuação corresponde ao centro geométrico da face da tampa do forno (Figura 4.4) paralela à parede fixa. Accionado por ar comprimido, com uma pressão máxima de trabalho de 10 bar, através de um sistema de válvulas de acção reversível, o êmbolo é utilizado tanto para a abertura como para o fecho da tampa, cuja massa é de cerca de 43Kg. Após o fecho, é mantida a pressão do êmbolo de forma a garantir o esmagamento de um *O-ring* vedante que se encontra disposto ao longo do perímetro central da aresta da abertura da tampa contra a parede fixa, garantindo assim a estanquicidade da câmara interior do forno.

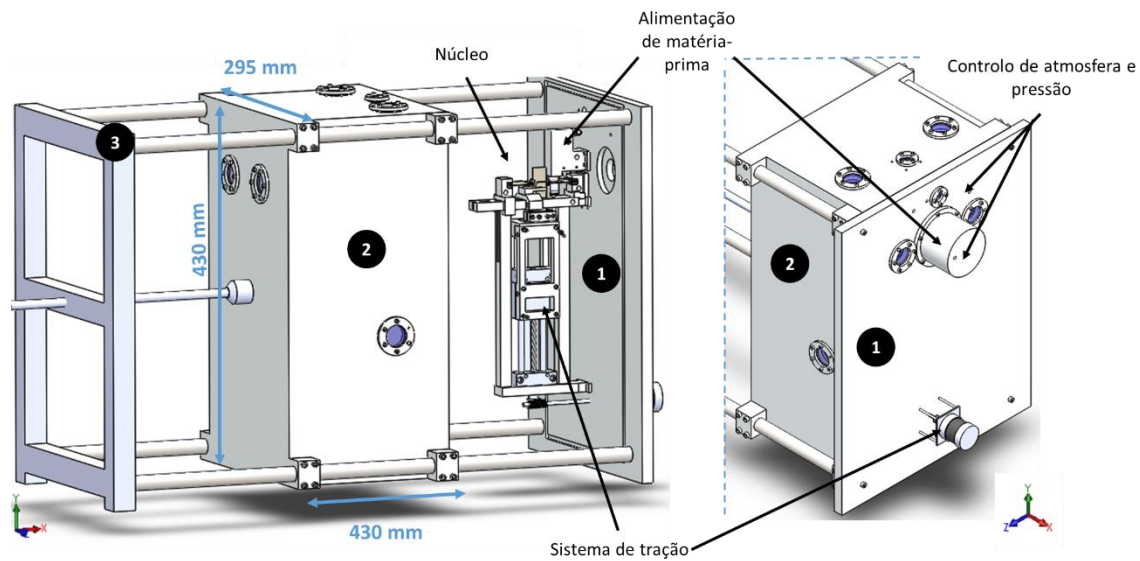


Figura 4.3 – Diagrama CAD do forno EZ-Ribbon. Legenda: 1 – parede fixa; 2 – tampa; 3 – estrutura de translação.

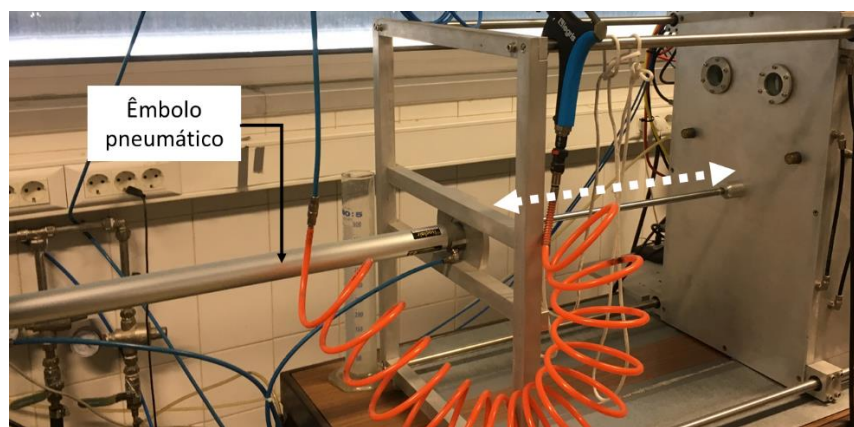


Figura 4.4 - Mecanismo pneumático de translação da tampa do forno EZ-Ribbon.

No seio de todas as paredes, excepto na base, existe um conjunto de canais de arrefecimento a água corrente, distribuídos com vista a garantir uma termalização homogénea das diversas superfícies, ligados em série com idênticos canais existentes nos restantes componentes de alumínio no interior da câmara, garantindo assim uma extracção eficaz de ganhos térmicos ocorridos durante os ensaios experimentais, mantendo a temperatura em cerca de 19°C, medidos experimentalmente com recurso a termopares tipo K em vários pontos interiores.

De forma a aceder opticamente ao interior foram incluídas também um conjunto de vigias, com 38 mm de diâmetro, posicionadas estrategicamente de acordo com as restrições oferecidas pela disposição dos componentes interiores. Quanto à sua composição, uma vez que neste protótipo foram introduzidas fontes de radiação *laser* com comprimento de onda de 808 nm, seleccionaram-se filtros com baixa transmitância nessa região espectral como mecanismo de segurança de protecção humana. Tratam-se de filtros passa-baixo, SCHOTT- KG3, com transmitância interna inferior a 10% na região próxima dos 808 nm (Figura 4.5).

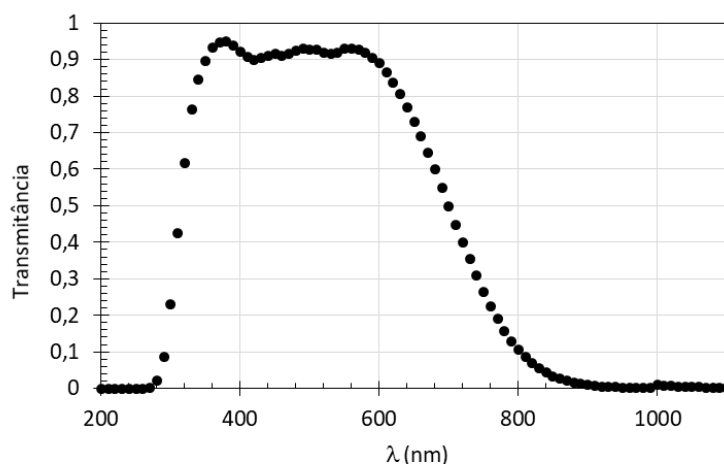


Figura 4.5 – Transmitância espectral dos filtros, SCHOTT- KG3. [64]

Os vários componentes dos blocos funcionais da técnica EZ-Ribbon encontram-se fixos tanto nas faces internas como externas das paredes do forno. Na parede fixa, encontram-se o núcleo, o sistema de tracção e o sistema de alimentação de matéria-prima. Na tampa, por sua vez, acoplaram-se os sistemas de aquecimento óptico. Os posicionamentos relativos, configuração e funcionamento dos vários componentes são explicados em maior detalhe nas subsecções seguintes.

## 4.1 Núcleo

Considera-se o núcleo, o conjunto de elementos de silício e os componentes que asseguram o seu suporte estrutural, contacto eléctrico e o condicionamento do reservatório de matéria-prima. Na Figura 4.6, identificam-se os principais elementos nucleares.

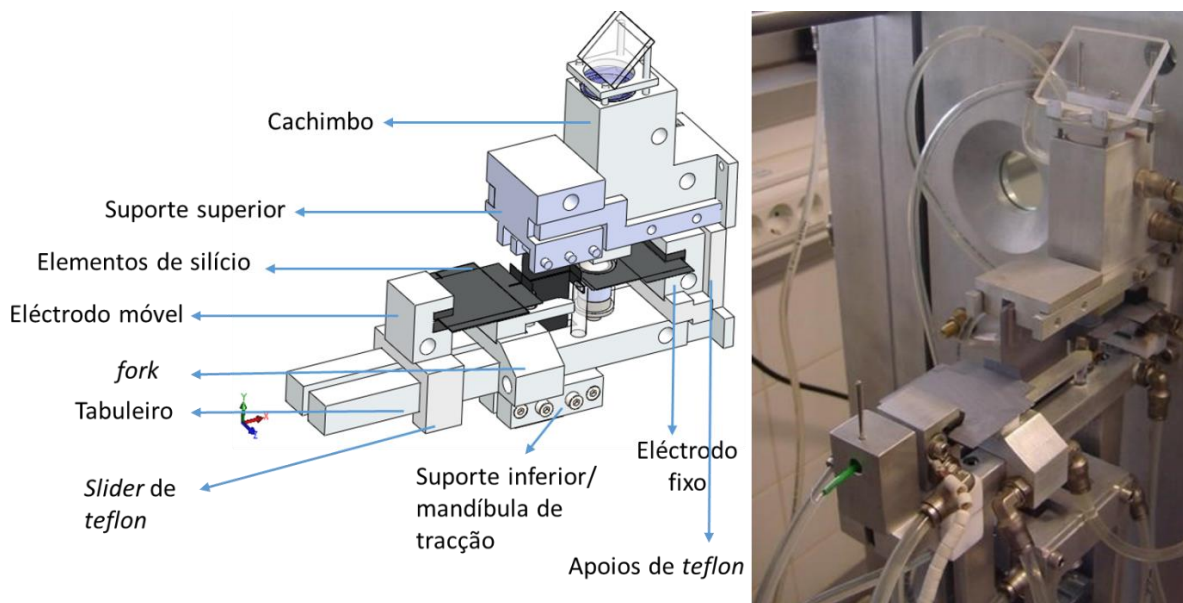


Figura 4.6 – Diagrama CAD, à esquerda, e fotografia dos elementos nucleares do forno EZ-Ribbon

A configuração adoptada neste protótipo assenta no princípio de fixação da posição e restrição de movimentos do eléctrodo de silício, no qual se cria o reservatório de matéria-prima, de forma a mitigar problemas verificados anteriormente que estariam correlacionados com o desalinhamento deste elemento relativamente à fonte radiativa de apoio à fusão dos grânulos de silício no interior do anel de quartzo. Na sequência desta opção, desenhou-se o tabuleiro como plataforma central de apoio aos restantes componentes e que se encontra fixo na parede fixa do forno. Feito em alumínio, o tabuleiro encontra-se centrado com o eixo longitudinal da parede, à maior cota possível, reservando o espaço em baixo para o movimento de translação descendente da fita em crescimento. Em cima do tabuleiro, junto à parede do forno, encontra-se o componente de alumínio do eléctrodo fixo, separado das restantes superfícies por placas de *teflon* para fins de isolamento eléctrico. No pólo oposto, o componente de alumínio do eléctrodo móvel encontra-se fixo a um componente de *teflon*, *slider*, que, ao abraçar o tabuleiro, permite o movimento linear do eléctrodo

ao longo deste. Este eléctrodo encontra-se ligado à parede fixa através de duas molas de compressão de baixa tensão que garantem o contacto entre os elementos de silício (Figura 4.7).

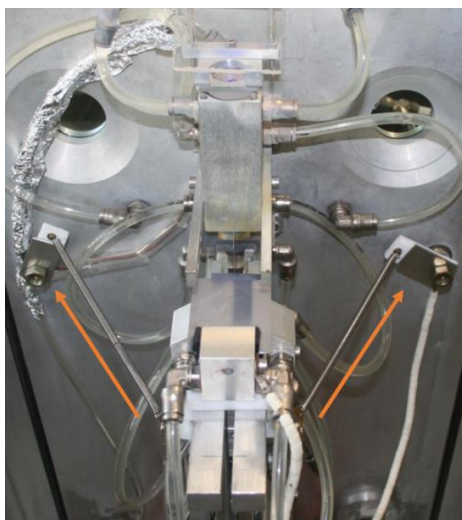


Figura 4.7 – Fotografia do sistema de compressão aplicado ao eléctrodo móvel.

Ambos os eléctrodos se encontram ligados a fios condutores, de cobre, isolados com anéis cerâmicos (Figura 4.8), que se encontram por sua vez ligados a terminais na parede do forno que estabelecem a interface de contacto à fonte de potência eléctrica, no exterior da câmara.

Na sequência das versões anteriores, os eléctrodos assumem a configuração de *sandwich* (alumínio + lâ de grafite + eléctrodo de silício + lâ de grafite + alumínio)

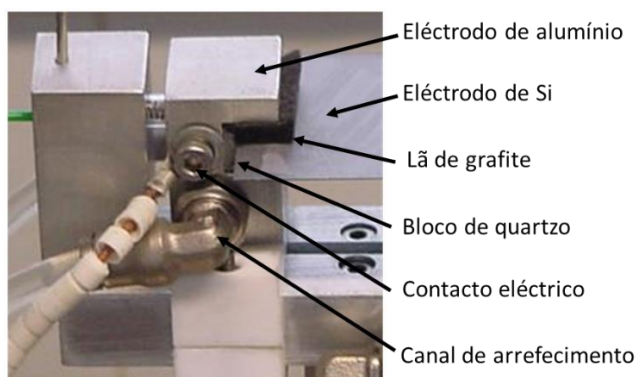


Figura 4.8 – Fotografia de pormenor do eléctrodo móvel.

Com geometria idêntica à do *slider* de *teflon*, localiza-se, logo a seguir a este, um outro componente de alumínio, que se denominou *fork*, e que desempenha uma função de condicionamento passivo



do gradiente de temperatura na fita de silício. Como mostra a Figura 4.9, o componente *fork* consiste num componente arrefecido a água, que possui duas protuberâncias que são dispostas diametralmente em torno da fita de silício, a cerca de 3 mm de distância de cada face e 10 mm abaixo da região de formação da zona fundida, com o objectivo de linearizar o gradiente térmico junto à zona fundida no sentido do arrefecimento, através da extracção de energia, essencialmente por troca radiativa. Tal como este, os eléctrodos e o tabuleiro também são arrefecidos pelo circuito série de água corrente.

Na Figura 4.9, é também possível identificar os apoios das placas intermédias que correspondem a pequenos varões de quartzo com 4 mm de diâmetro, com um sulco de cerca de 5 mm de profundidade, posicionados no tabuleiro em orifícios de 5 mm de diâmetro. O apoio é garantido por dois varões por placa, que permitem pequenas oscilações desta de modo a acomodar potenciais movimentos resultantes da dilatação térmica dos elementos de silício sem comprometer o contacto eléctrico.

Ainda relativamente à Figura 4.9, no lado direito, mostra-se o anel de quartzo de confinamento da matéria-prima no topo do eléctrodo de silício que se encontra condicionado a nível superior pelo componente multifuncional, denominado cachimbo, responsável pela condução de grânulos de silício e radiação para aquecimento destes assim como pelo condicionamento atmosférico do reservatório. Por baixo, posicionado concentricamente, existe um outro anel de quartzo que é pressionado por acção de uma mola, no sentido ascendente, por um batente de aço inoxidável, através de um orifício no tabuleiro, garantido um correcto posicionamento e encaixe do reservatório superior no cachimbo. Para além desta função o anel de quartzo inferior, funciona também como um reservatório térmico que impede a completa fusão do eléctrodo de silício aquando da fusão da matéria-prima. Na fotografia, o volume interior encontra-se preenchido com grânulos de silício, semelhantes aos fornecidos ao “lago” como matéria-prima, evitando o contacto com outro tipo de materiais. Ambos os anéis, possuem 16 mm de diâmetro interior e 19 mm de diâmetro exterior.

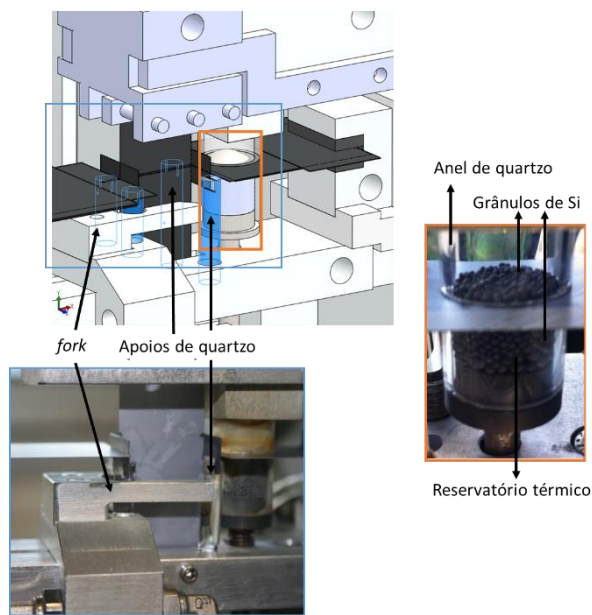


Figura 4.9 – Fotografia da posição relativa de elementos centrais do núcleo.

Como última função do tabuleiro, refere-se a fixação do sistema de tracção na face anterior deste. Neste contexto, o tabuleiro oferece-se como referência estrutural ao alinhamento do sistema de tracção da fita que se aborda em maior detalhe adiante, na secção 4.4.

## Elementos de silício

Os elementos de silício utilizados em todos os ensaios realizados ao longo da investigação descrita neste documento, são provenientes de *wafers* de silício multicristalino tipo p, com espessura de  $240 \pm 40 \mu\text{m}$  e resistividades compreendidas entre 0.5 e  $2 \Omega.\text{cm}$ , fornecidas pela *DeutscheSolar*. As *wafers*, originalmente de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ , são cortadas, por ablação, num dispositivo de corte a *laser* de estado sólido de 1063 nm, com uma potência de 20 W através de pulsos de 50 ns. As dimensões dos vários elementos encontram-se indicadas no diagrama da Figura 4.10. O dispositivo, configurado localmente, é composto por um módulo *laser* SPI -20P-SM-AAA, fornecido pela *SPI Lasers UK Ltd*, e uma unidade de controlo SM1000 *Cambridge Technology Novanta Inc.* .

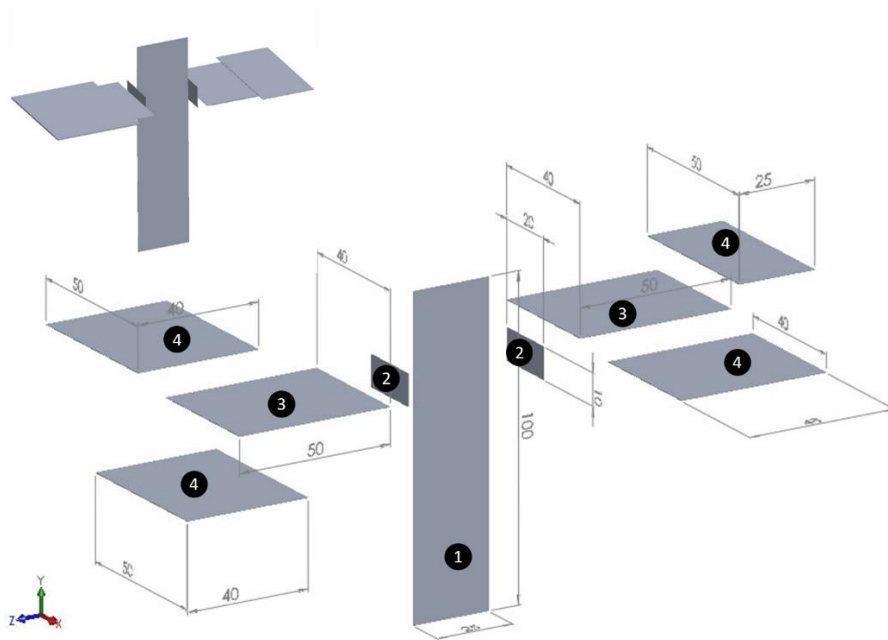


Figura 4.10 – Vista “explodida” das componentes nucleares de silício. Legenda: 1- fita de silício; 2 – placas intermédias; 3- eléctrodos; 4 – dissipadores térmicos; As cotações encontram-se representadas em mm.

Após o corte, os elementos de silício são sujeitos a um procedimento químico de limpeza através de uma solução aquosa de HF (4%), através do qual se remove a camada de  $\text{SiO}_2$  nativo das suas superfícies. De modo a minimizar a resistência eléctrica nas superfícies de contacto dos eléctrodos e fita de silício com as placas intermédias, antes da montagem dos elementos no forno EZ-Ribbon, o procedimento de preparação passa pelo polimento das respectivas arestas com lixas de SiC P600. Nas imagens obtidas por SEM, da Figura 4.11 e Figura 4.12, mostra-se o resultado do procedimento de polimento.

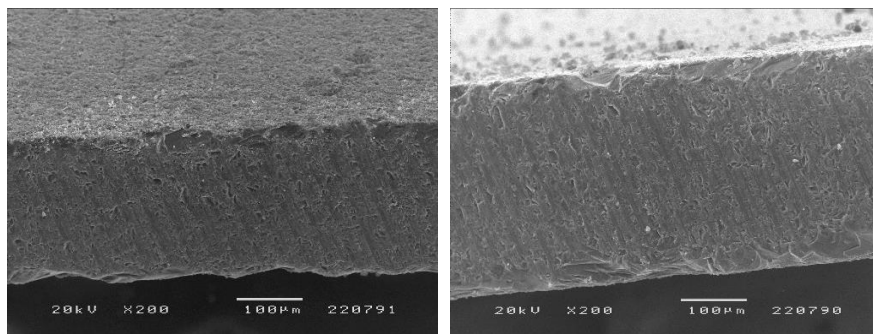


Figura 4.11 – Imagens SEM da superfície de uma das arestas de contacto da fita de silício após corte ablativo de *laser* pulsado de 1063 nm.

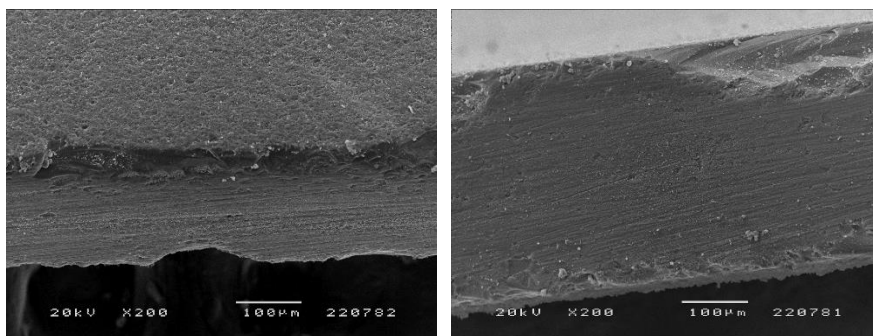


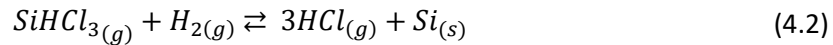
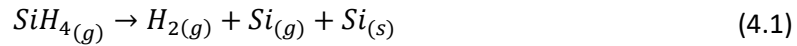
Figura 4.12 – Imagens SEM da superfície da aresta da fita de silício após tratamento de polimento abrasivo com lixa de SiC P600.

Relativamente à configuração apresentada na Figura 4.10, apenas se destacam as placas dissipadoras (legendadas com o #4) que se introduzem aqui pela primeira vez. Tal como o nome atribuído indica, desempenham a função de dissipação térmica dos eléctrodos de silício por aumento da área de superfície exposta aos efeitos convectivos e troca energética por radiação, impedindo a concentração excessiva de corrente eléctrica nestes elementos e, assim, a sua fusão por efeito de Joule.

## 4.2 Alimentação de matéria-prima

O Processo EZ-Ribbon utiliza como matéria-prima o resultado de um dos primeiros estágios da cadeia industrial mais comum na produção de células fotovoltaicas, a fluidização. Da fluidização resultam grânulos de Si, com dimensões até 3.5 mm de diâmetro, e de elevadíssima pureza, 9N. O processo de fluidização (FBR - *fluidized bed reactor*) foi introduzido na indústria de silício como alternativa ao processo Siemens [65] pois em oposição a este, funciona em modo contínuo e apresenta maiores capacidades de produção com consumos energéticos relativamente inferiores, uma vez que pode operar a temperaturas mais baixas, 600-700 °C, em vez de 800-1100 °C. Estas características permitiram reduzir os custos de produção de matéria-prima purificada de cerca de 55 \$/Kg para menos de 15\$/Kg [66].

O processo de fluidização tem como princípio básico a obtenção de silício sólido a partir de precursores gasosos através de reacções de pirólise (4.1) promovidas por aquecimento [67].



Tipicamente, o gás precursor é injectado numa câmara do tipo “bell-jar” [68], Figura 4.13, juntamente com hidrogénio gasoso. A composição gasosa é sujeita a um aumento de temperatura, promovendo a dissociação do precursor, e deposição de silício em torno de micro partículas “semente” de silício pré-fabricadas, ou obtidas directamente por nucleação a partir do mesmo precursor, que são mantidas em suspensão no seio do reactor por força do próprio jacto de injeção da mistura gasosa. Esta suspensão possui características dinâmicas típicas de um fluido, dando origem ao nome da técnica. A deposição de silício nas partículas ocorre continuamente na região quente do reactor até que a massa destas seja suficientemente elevada para que o seu peso vença as forças envolvidas na suspensão e acabem por ser recolhidas no fundo do reactor.

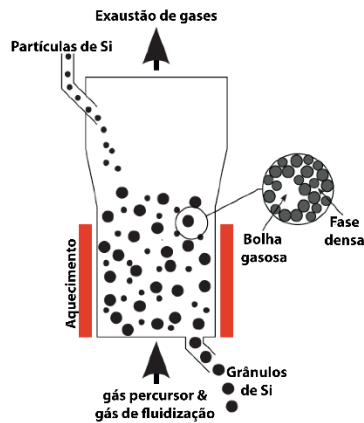


Figura 4.13- Diagrama conceptual de um reactor de fluidização tipo “bell-jar”. [67] [68]

O sucesso da técnica em termos de taxa de produção, qualidade e geometria dos grânulos de silício está dependente do controlo de variáveis como a concentração do precursor, a temperatura ao longo das paredes de confinamento e gradientes pressão. O controlo destas características permite ajustar os diversos efeitos de macro- e micro-escala que ocorrem simultaneamente e de modo contínuo ao longo do processo. Os efeitos macroscópicos estão associados ao comportamento hidrodinâmico do próprio reactor e são responsáveis pelo fluxo e exposição à deposição das partículas de diferentes dimensões ao longo da geometria do reactor. Os efeitos de micro-escala, mais complexos, e ilustrados na Figura 4.14, são tipicamente divididos em duas fases: “bolha”,

caracterizada por existência de pequenas partículas num seio essencialmente gasoso; e, numa fase de emulsão, de maior densidade, que contém a maioria das partículas precursoras dos grânulos.

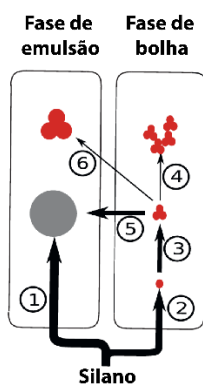


Figura 4.14 – Mecanismos de CVD de silano na técnica FBR: 1) Deposição heterogênea nas partículas “semente”; 2) decomposição homogênea; 3) coalescência (ou nucleação) de agregados de átomos de silício; 4) coagulação em flocos; 5) recaptura de agregados e 6) deposição heterogênea nos agregados e flocos. [67]

No processo EZ-Ribbon, os grânulos de silício utilizados como matéria-prima são provenientes do fabricante *Ethyl Corporation* [5], e são obtidos através da pirólise de tricloreto de silício (eq.(4.2)), distribuídos com uma granulometria variável caracterizada por diâmetros inferiores a 3.5 mm. Destes, seleccionaram-se, por peneiração, grânulos com diâmetros inferiores a 1.5 mm e a 0.7 mm que desempenham diferentes funções no processo EZ-Ribbon.



Figura 4.15 – Grânulos de silício obtidos por FBR.

## Sistema de alimentação

O dimensionamento do sistema de alimentação de matéria-prima teve como principais requisitos garantir o elevado grau de pureza exigido na técnica e permitir controlar a massa necessária de novo material à manutenção das taxas de crescimento cristalino pretendidas. Neste sentido, desenhou-se um sistema (Figura 4.16) automatizado, no qual o transporte dos grânulos de silício é realizado

através de um tubo de quartzo até ao “lago” evitando assim contaminações. O transporte é promovido por vibração do tubo de quartzo, induzida por uma bobine de cobre por aplicação de um sinal sinusoidal através de um gerador de sinais. Os grânulos encontram-se num reservatório cilíndrico de PVC, suportado por uma estrutura de alumínio arrefecida por condução através do contacto com a parede exterior do forno assegurando uma temperatura em torno dos 20 °C.

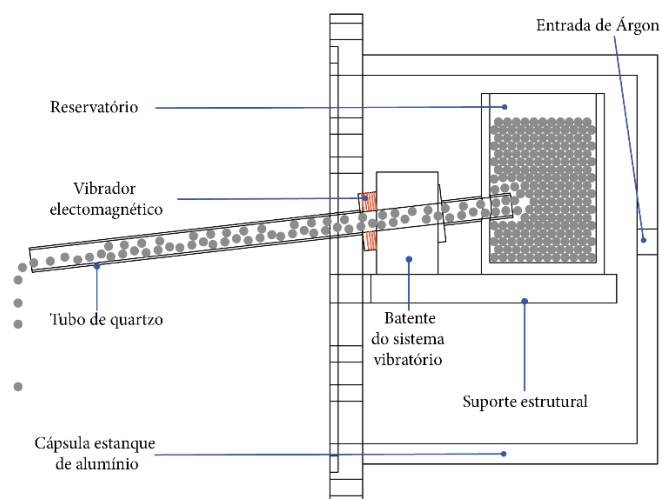


Figura 4.16 – Diagrama esquemático do sistema de alimentação de grânulos de silício. (Vista em corte).

Uma vez no tubo de quartzo, o transporte dos grânulos é feito até ao interior do componente cachimbo, Através da qual são canalizados até à área do eléctrodo fixo circunscrita pelo anel de quartzo, constituindo o reservatório de matéria-prima (Figura 4.17).

O sistema de transporte de grânulos, encontra-se no interior de uma cápsula de alumínio isolada da atmosfera exterior. A cápsula possui uma válvula para entrada de gases, através da qual é injectado argon gasoso de elevada pureza. O controlo da pressão interna desta antecâmara permite ainda exercer uma pressão na superfície do “lago” fundido, como se explica adiante.

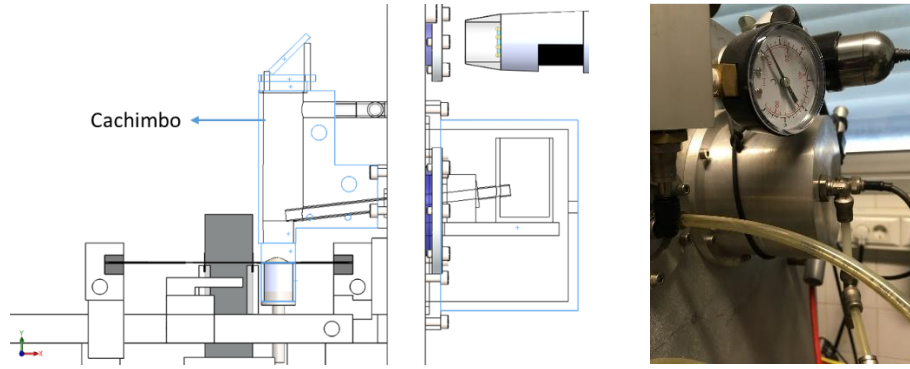


Figura 4.17 - Diagrama CAD, à esquerda (vista em corte), e fotografia do sistema da alimentação do reservatório de matéria-prima.

O sinal aplicado ao sistema foi determinado experimentalmente através de diversos ensaios, nos quais se mediu a massa dos grânulos transportados para diferentes níveis do reservatório de modo a explorar a gama de frequências e amplitudes que permitem alimentar um crescimento contínuo. Neste estudo considerou-se que a espessura,  $d$ , do material crescido seria idêntica da fita inicial, 240  $\mu\text{m}$ , e cuja largura,  $L$ , é de 25 mm. Os resultados expressos em taxa de crescimento,  $v$ , calculada a partir da massa,  $m$ , através de da eq.(4.5), encontram-se na Figura 4.18 e Figura 4.19, em função da frequência e amplitude do sinal aplicado, respectivamente.

$$\frac{dV}{dt} = v d L \quad [\text{mm}^3 \cdot \text{min}^{-1}] \quad (4.3)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dV}{dt} \rho \quad [\text{g} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (4.4)$$

$$v = \frac{1}{L d \rho} \frac{dm}{dt} \quad [\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (4.5)$$

$$\rho = 2.3 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-3}$$

Os grânulos de silício utilizados na alimentação da zona fundida possuem uma granulometria média de 0.7 mm de diâmetro. O estudo foi realizado para taxas de crescimento relativamente baixas pois, nesta fase, ainda de prova de conceito do processo, estas permitem um maior controlo no fornecimento de massa. Verificou-se que o limite inferior do sistema é de  $\sim 1.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , abaixo do qual as baixas vibrações apenas promovem o transporte de grânulos pré-existent no tubo de quartzo, sem que ocorra renovação destes a partir do reservatório. O controlo por variação da



amplitude mostrou-se não linear e com erros entre os 5% e 10%, os quais se associam à quantidade de massa disponível no reservatório. Na resposta em frequência, para gama de taxas de crescimento desejáveis, o alimentador mostrou possuir uma resposta linear para uma amplitude fixa em cerca de 9.8 V, apresentando variações na taxa de alimentação inferiores a 5%. Na equação (4.6) encontra-se a expressão da regressão linear adoptada para a operação com o alimentador de matéria-prima.

$$v_{9.8V} = 4.94 \times 10^{-1} f \quad [mm^3 \cdot min^{-1}] \quad (4.6)$$

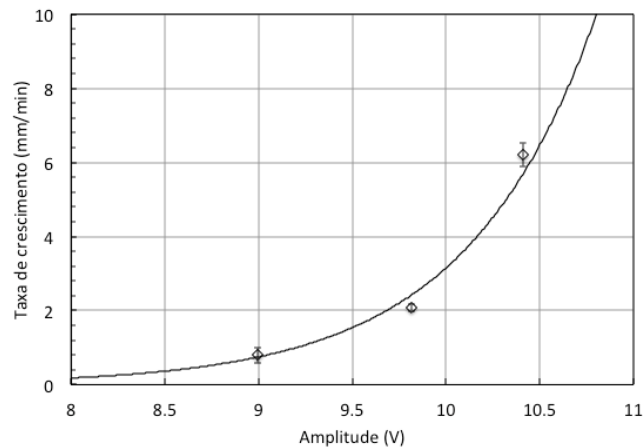


Figura 4.18 – Dependência taxa de crescimento de uma fita EZ-Ribbon com a amplitude do alimentador, calculada a partir da disponibilidade de massa.

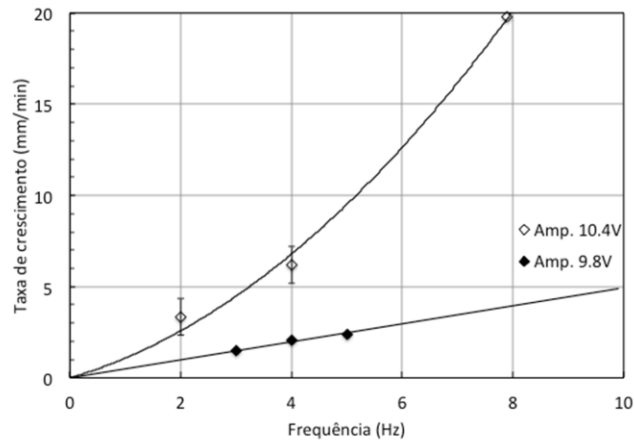


Figura 4.19 – Dependência taxa de crescimento de uma fita EZ-Ribbon com a frequência do sinal do alimentador, calculada a partir da disponibilidade de massa.

### 4.3 Controlo atmosférico

O sistema de controlo atmosférico do forno EZ-Ribbon, para além de garantir um ambiente inerte, livre de oxigénio, minimizando a formação de óxidos na fita, é também utilizado para garantir a qualidade da atmosfera do sistema de fornecimento de matéria-prima.

O controlo atmosférico do interior do forno é feito manualmente, através de uma linha de argon molecular de elevada pureza. O gás, proveniente de uma garrafa pressurizada, equipada com um regulador de pressão, é injectado na linha com 2 bar. Esta divide-se num painel com dois reguladores de caudal (Figura 4.20), um dedicado à injeção na câmara do forno, através de uma válvula na parede fixa, e o outro à cápsula exterior do sistema de alimentação de matéria-prima. Antes de dar entrada nas duas câmaras ambas as linhas de gás são comparadas por um sensor de pressão diferencial que permite obter uma diferença de pressão entre as duas. Atendendo à geometria apresentada do sistema de alimentação de grânulos (Figura 4.17) através do cachimbo, pode considerar-se que a diferença de pressão medida é próxima da estabelecida sobre o “lago” relativamente à fita em crescimento, caso as perdas no acoplamento do anel de quartzo ao sistema e/ou entre este e o eléctrodo de silício não sejam significativas. A possibilidade de controlo desta diferença de pressão constitui um mecanismo de apoio à estimulação do transporte de massa entre o “lago” e a fita em crescimento. Por esta razão, o anel de quartzo é considerado sacrificial entre ensaios, pois com a formação do capilar fundido na superfície do eléctrodo fixo, ocorre também a fusão de um pequeno arco no anel de quartzo possibilitando o transporte de material fundido. Esta cavidade, após alguns ensaios, torna-se significativa do ponto de vista do controlo local da pressão, inviabilizando a sua reutilização.



Figura 4.20 – Painel de bifurcação da linha de argon gasoso, com dois reguladores de caudal e um caudalímetro dedicado à linha com destino à câmara principal do forno.

Quanto à exaustão de gás do sistema, esta é feita através de uma válvula na parede da tampa do forno, a partir da qual o gás é conduzido até um frasco Drechsel com óleo de silicone de baixa

pressão de vapor, que funciona como válvula anti-retorno, impedindo a difusão de gases exteriores em contra fluxo.

Habitualmente os ensaios experimentais decorreram com caudais compreendidos entre 6 e 8 l.min<sup>-1</sup> e uma diferença de pressão entre a câmara principal e o sistema de alimentação de matéria-prima compreendida entre 0.2 e 0.4 mmSi. Protocolarmente executou-se sempre uma lavagem inicial da câmara do forno através de várias renovações do volume interno (cerca de 50 litros) de forma a garantir uma atmosfera interna livre de oxigénio.

## 4.4 Sistema de tracção

O sistema de tracção é responsável pelo movimento da fita na fase de crescimento cristalino. Deve garantir um movimento linear de velocidade constante, compatível com a capacidade de injeção de nova massa de silício líquido na zona fundida e o tempo necessário para a perda do calor latente inerente à transição de fase, durante a cristalização, que será governado pela distribuição da temperatura junto à zona fundida.

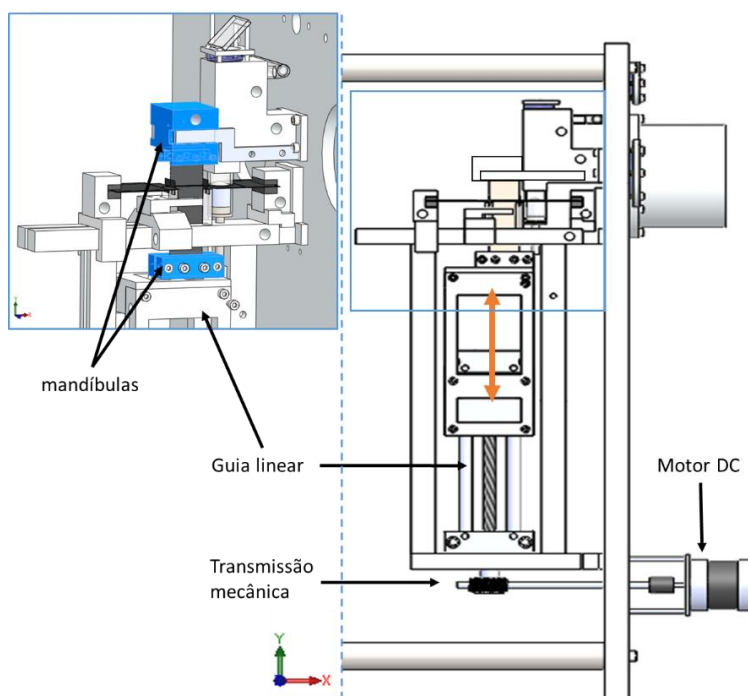


Figura 4.21 – Diagramas CAD do sistema de translação no forno EZ-Ribbon.

O sistema de tracção da fita de silício é composto por um sistema de translação linear (drylin® W Igu®), disposto na vertical, rigorosamente centrado com o tabuleiro e com a fita de silício. No topo do elemento deslizante, encontra-se uma mandíbula accionada por um êmbolo pneumático responsável por segurar a fita. No extremo superior da fita, uma outra mandíbula é responsável pela sua sustentação vertical. O fecho desta é feito por acção de uma mola. Uma vez mais, garantiu-se um rigoroso alinhamento da mandíbula superior com a fita. Ambas as mandíbulas são de alumínio, e arrefecidas por canais de água, pelo que se introduziram pequenas placas de quartzo, com 3 mm de espessura, de acordo com o princípio demonstrado na Figura 4.22, de modo a garantir o isolamento eléctrico no contacto com a fita.

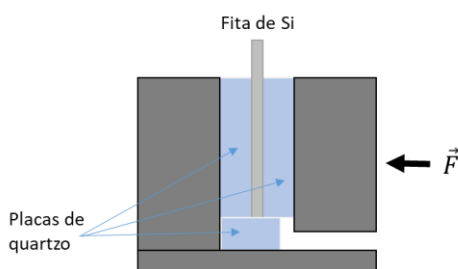


Figura 4.22 – Princípio da arquitectura das mandíbulas do sistema de tracção da fita de silício.

Aquando da montagem dos elementos de silício no núcleo do forno, a fita fica sustentada verticalmente pela mandíbula superior, e lateralmente através do contacto com as placas intermédia. A mandíbula inferior é apenas accionada momentos após a criação da zona fundida eléctrica e imediatamente antes de dar início ao movimento de translação, de modo a deixar a parte inferior da fita livre de tensões mecânicas adicionais durante a formação do capilar fundido minimizando a probabilidade de rupturas na pré-fita. O sistema pneumático é accionado manualmente através de uma válvula acoplada à parede fixa do forno que fornece ar comprimido com pressão regulada ao êmbolo de actuação.

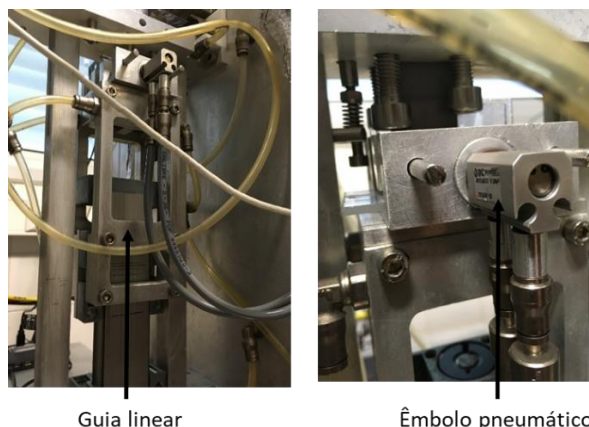


Figura 4.23 – Fotografias do sistema de translação vertical, à esquerda; e da mandíbula inferior, accionada pelo êmbolo pneumático SMC Série CJP2.

A força exercida pela mandíbula foi calibrada com recurso a um sensor de força piezoeléctrico de elevada sensibilidade (*FS Honeywell*, sens.: 0.24 mV/gf), Figura 4.24, tendo-se obtido a recta da Figura 4.25. Verificou-se experimentalmente que a força mínima para garantir a tracção da fita é de 1 Kg, pelo que se regulou o sistema para cerca de 1.3 Kg.



Figura 4.24 – Fotografia do ensaio de medição da carga da mandíbula inferior.

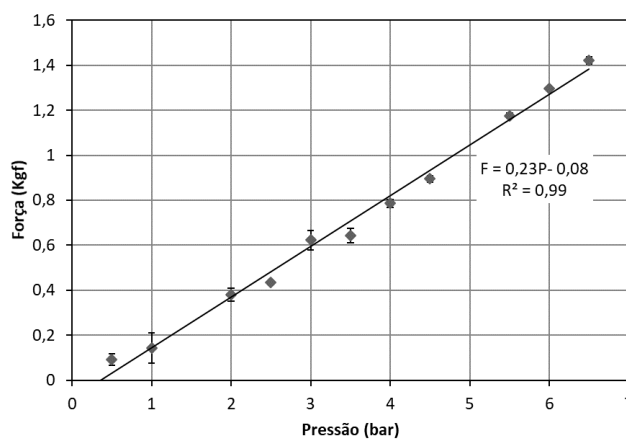


Figura 4.25 – Resposta da força da mandíbula inferior do sistema de tracção do forno EZ-Ribbon, expressa em pressão de ar comprimido aplicada ao êmbolo pneumático.

O movimento do sistema de translação linear foi assegurado por um motor eléctrico de acção contínua (POLULU37D73L), cuja rotação foi transmitida para o interior do forno através de um veio de transmissão acoplado por via de *cardans* evitando maiores resistências e/ou desacoplamento sistema (Figura 4.26).

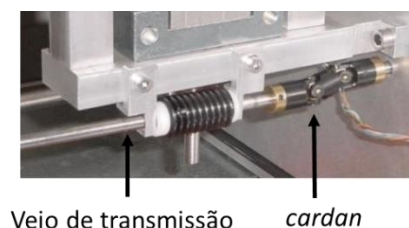


Figura 4.26 – Sistema de transmissão mecânica entre o motor e o sistema de translação linear.

O motor utilizado possui acoplada uma caixa de desmultiplicação de 131:1 limitando a velocidade máxima de rotação a 80 rpm, e um codificador digital de rotações por efeito de *hall*, com uma resolução de 8400 contagens por revolução, que foi utilizado para o controlo da velocidade de translação do sistema. Para o controlo foi desenvolvido um sistema com recurso a um microcontrolador (*Arduino*) e um circuito comercial de controlo de motores eléctricos com *feedback*, Polulu Jrk 21v3, com os quais se calibrou a velocidade linear de translação do sistema de tracção (Figura 4.27).

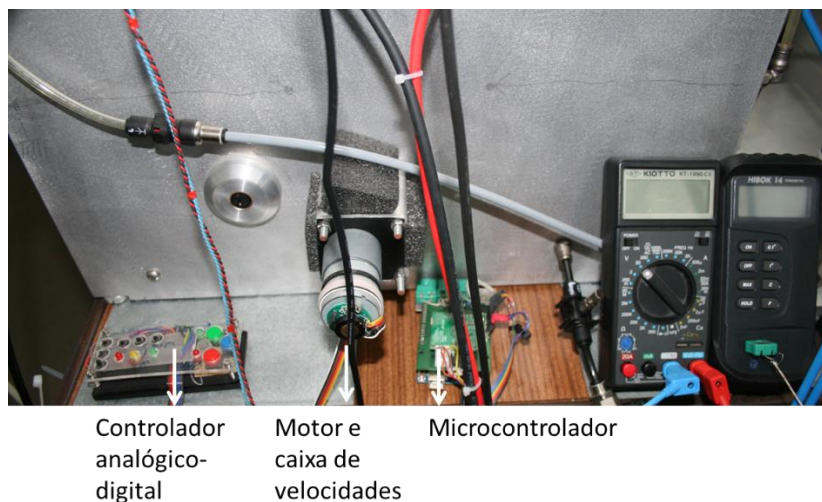


Figura 4.27 – Sistema de controlo do motor eléctrico do sistema de translação linear da fita EZ-Ribbon.

A calibração foi feita com recurso à teoria de controlo PID, a qual assenta no ajuste contínuo de três coeficientes, proporcional ( $K_c$ ), integral ( $T_i$ ) e derivativo ( $T_d$ ), com vista a minimização do erro

obtido entre uma variável de processo medida e o respectivo *setpoint* estabelecido (Figura 4.28). Neste caso, procurou-se minimizar o tempo de resposta do accionamento do sistema de translação, respectivo *overshooting* e garantir velocidades constantes ao longo do crescimento da fita.

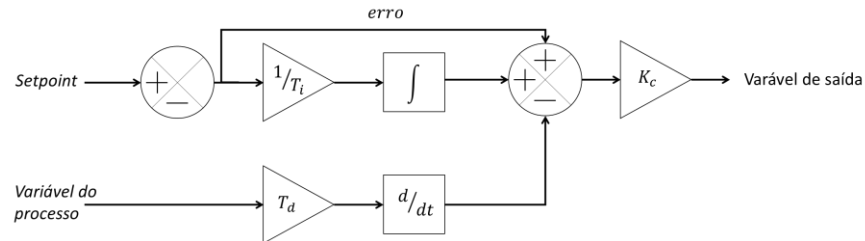


Figura 4.28 – Diagrama de blocos funcionais do princípio algorítmico do controlo Proporcional-Integral-Derivativo (PID).

Para tal, encontraram-se os coeficientes PID, afectos ao sistema, para velocidades de tracção linear da fita compreendidas entre de  $0.5 \text{ mm.min}^{-1}$  e  $10 \text{ mm.min}^{-1}$ , com incrementos de  $0.5 \text{ mm.min}^{-1}$ . A calibração decorreu com a configuração típica de uma ensaio experimental EZ-Ribbon mas sem formação de zona fundida eléctrica pelo que as cargas e atritos presentes não correspondem perfeitamente às sentidas aquando do processo térmico, pelo que se deve considerar a existência de um erro de magnitude desconhecida na actuação do sistema de controlo. Concebeu-se ainda um controlador analógico-digital, que permite accionar remotamente o sistema de tracção, seleccionar o sentido do movimento e ajustar a velocidade (Figura 4.29)

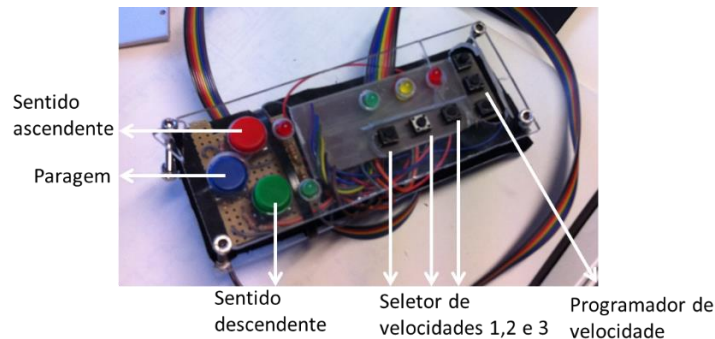


Figura 4.29 – Botoneira do controlador analógico-digital do sistema de tracção do forno EZ-Ribbon.

## 4.5 Fontes de potência radiativa

Foram utilizadas duas tecnologias distintas para aquecimento radiativo, a focagem de radiação incoerente, provenientes de lâmpadas incandescentes de halogénio, através de espelhos elípticos e *lasers* semicondutores de 808 nm. A primeira tecnologia foi utilizada exclusivamente para estimulação e manutenção do capilar fundido eléctrico e o *laser* foi utilizado na fusão da matéria-prima, em substituição do anterior sistema de focagem cónico.

No decurso do estudo testaram-se várias configurações do forno EZ-Ribbon que se distinguem essencialmente pelo tipo configuração das fontes energética radiativas utilizadas. Nesta secção apresentam-se as soluções tecnológicas radiativas utilizadas, o seu princípio de funcionamento, aplicação concreta e as respectivas caracterizações.

### 4.5.1 Radiação incandescente focada por espelhos

O sistema de concentração, é constituído por dois espelhos de alumínio semelhantes, revestidos por uma película de alumínio laminada, com reflectividade superior a 98.5% ao longo de todo o espectro [69]. Estas unidades são arrefecidas a água, e mantidas a temperaturas entre os 14<sup>o</sup> C e os 19<sup>o</sup> C. Em termos geométricos, apresentam uma excentricidade de 0.8 e uma distância entre focos de 80 mm. No forno EZ-Ribbon, os espelhos elípticos foram dispostos de modo a que a pré-fita de silício se encontre nos focos de concentração. Nos respectivos focos antípodos encontram-se duas lâmpadas tubulares de halogéneo de 1000W, OSRAM 64580-1000W-230, (Figura 4.30 e Figura 4.32). A intensidade da corrente que alimenta as lâmpadas, ligadas em paralelo, é controlada por um auto-transformador variável (VARIAC).



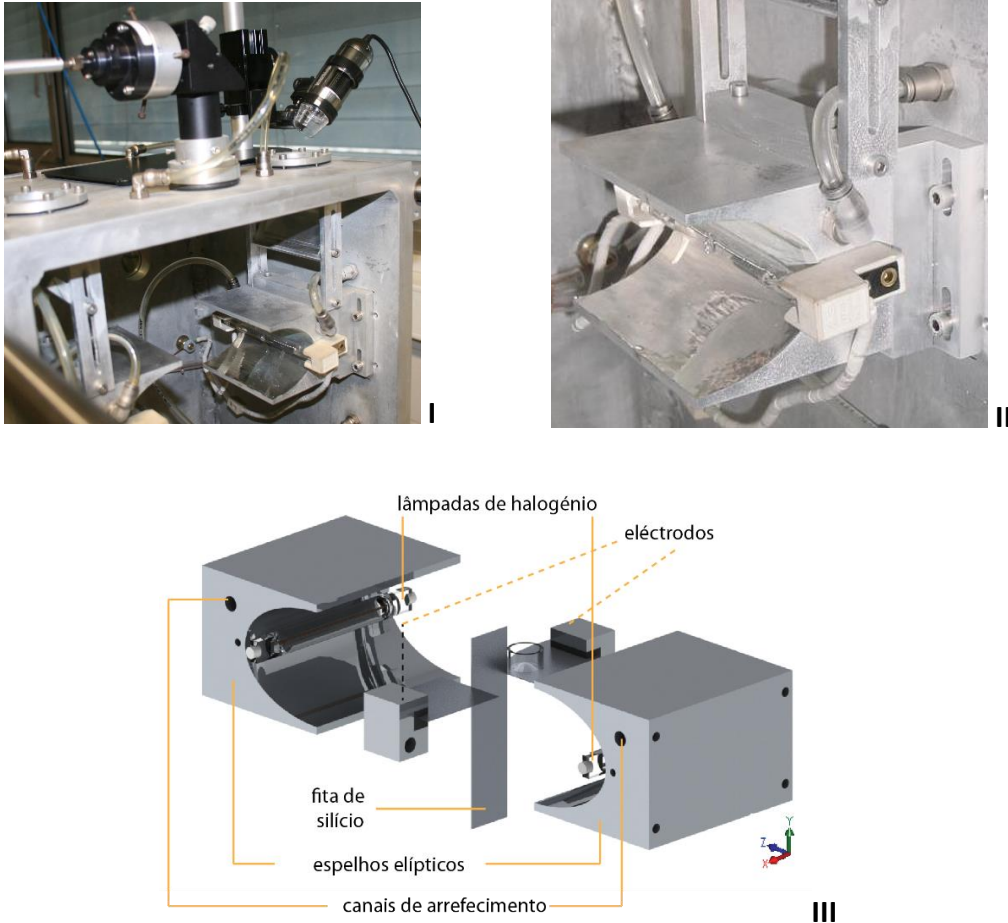


Figura 4.30 – Fotografias, em cima, e diagrama tridimensional, em baixo, do sistema de concentração óptica.

A caracterização deste tipo de sistemas passa pela determinação da sua eficiência óptica de concentração e análise da distribuição e intensidade da radiação no alvo.

### Eficiência geométrica

Tratando-se de elipsóides incompletos, a eficiência óptica pode ser estimada geometricamente através da razão entre o ângulo efectivo de focagem ( $\alpha_e$ ) e o ângulo total disponível ( $\alpha_t$ ), neste caso  $180^\circ$ . Recorrendo ao diagrama da Figura 4.31, é possível verificar que a potência recebida na amostra depende de factores geométricos como a abertura da elipse, o diâmetro dos invólucros das lâmpadas e a sua distância ao filamento incandescente. A quantidade de radiação reflectida pelo espelho elíptico é afectada por uma região de sombra, associada ao invólucro da lâmpada (caracterizada pelo ângulo  $\alpha_s$ ) e pela quantidade de espelho disponível (associada ao ângulo  $\alpha_c$ ). Por

outro lado, a distribuição da radiação difusa incidente na amostra é afectada pelo factor de vista entre estas, caracterizado pelo ângulo  $\theta$ . Assim, negligenciando efeitos difractivos e reflexões causadas pelos invólucros das lâmpadas, a eficiência óptica dos espelhos utilizados foi estimada em 58%, de acordo com:

$$\eta = \frac{\alpha_c - \alpha_s}{\alpha_t} = \frac{\alpha_e}{\alpha_t} \quad (4.7)$$

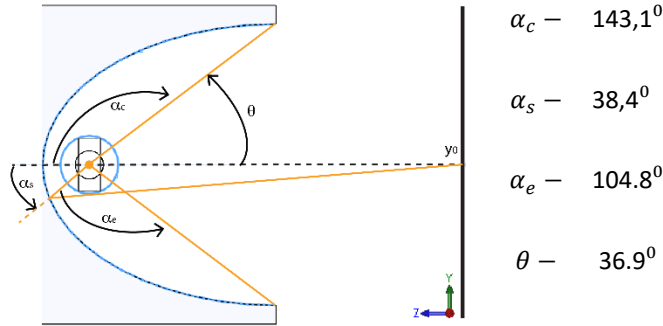


Figura 4.31 – Diagrama da secção transversal do sistema concentrador elíptico. Estão indicados, a laranja, os raios emitidos pelo filamento da lâmpada úteis na definição dos ângulos utilizados na determinação da eficiência geométrica do sistema.

### Distribuição radiativa na fita de silício

Em primeira análise, a potência da radiação não reflectida pelo espelho, componente difusa  $P_{dif}$ , e a fracção de radiação focada pelo espelho, componente focada,  $P_{foc}$ , podem ser estimadas a partir da eficiência óptica do sistema de concentração e da potência radiativa total emitida pelo filamento:

$$P_{dif} = (1 - \eta)P_{total} \frac{\theta}{\pi} \quad [W] \quad (4.8)$$

$$P_{foc} = \eta P_{total} \quad [W] \quad (4.9)$$

Para a determinação das funções de distribuição da intensidade de ambas as componentes de radiação difusa e focada do sistema de concentração na amostra é necessário ter em conta a distância desta aos elementos emissores e os respectivos factores de vista que afectam a troca radiativa de forma distinta ao longo os eixos de propagação. Em [47] encontra-se uma descrição

análítica detalhada para a determinação das funções de distribuição da radiação ao longo do plano da amostra para sistemas concentradores elípticos idênticos ao presente. Contudo, a presença de placas intermédias e eléctrodos de silício na geometria da amostra no processo EZ-Ribbon, tornam a análise dos factores de vista mais complexa pelo que se optou por caracterizar o sistema através de uma ferramenta de simulação computacional óptica de *ray tracing*, através do método de Monte-Carlo, *ZEMAX* [70]. Através de qualquer um dos métodos, analítico ou computacional, o conhecimento da magnitude da distribuição de intensidade radiativa absorvida pela amostra depende do conhecimento da potência óptica, emissividade espectral das lâmpadas e absorvância do silício. Neste sentido a parametrização dos vários elementos na simulação foi feita tendo como objectivo a determinação da distribuição de intensidades relativas permitindo a sua calibração consoante as potências ópticas utilizadas, cujo método de determinação é abordado ainda nesta secção.

Os elementos radiativos foram representados por filamentos de 80 mm de comprimento, espiralados de raio (0.5 mm) e densidade linear de espiras semelhantes aos das lâmpadas utilizadas (38 /cm). Os invólucros foram representados como cilindros de quartzo com 1 mm de espessura e 12 de diâmetro externo. Aos filamentos, foi atribuída uma potência arbitrária (1000 W) e densidade espectral máxima.



Figura 4.32 – Lâmpada OSRAM 64580-1000W-230.

Quanto aos espelhos elípticos, estes foram representados com modelos tridimensionais idênticos aos originais e parametrizados como reflectores ideais. De forma inversa consideraram-se, os elementos de silício, como absorsores ideais. Na Figura 4.33 encontra-se a representação geométrica do sistema concentrador, elementos radiativos e componentes de silício sujeitos à irradiação.

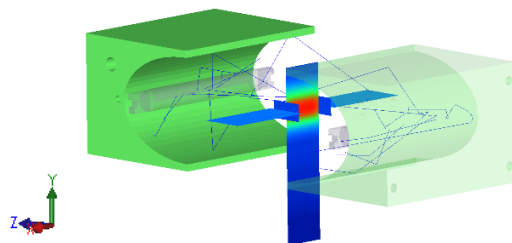


Figura 4.33 –Modelo geométrico utilizado nas simulações de *ray-tracing* do sistema de concentração óptico.

A distribuição radiativa obtida, correspondente à convolução das componentes focada e difusa, apresenta um perfil aproximado a uma função Gaussiana ao longo do comprimento da fita de silício (perfil longitudinal), tal como sugerido na descrição analítica apresentada em [47] (Figura 4.35). No sentido transversal, o perfil obtido ao longo do foco mostra o efeito de obstrução das placas intermédias à radiação dos filamentos, junto aos bordos da fita (Figura 4.35). O integral da radiância em ambas as faces da fita, mostra que apenas são recebidos 12% da potência óptica do sistema. Na Figura 4.34, encontram-se os mapas de distribuição da radiação nos vários elementos de silício representados na simulação. É de salientar que a distribuição nas placas intermédias e eléctrodos é praticamente homogénea devido às suas orientações perpendiculares aos elementos emissores e simetria do sistema. De um ponto de vista quantitativo, o conjunto destes elementos é irradiado com sensivelmente a mesma energia recebida em toda a fita.

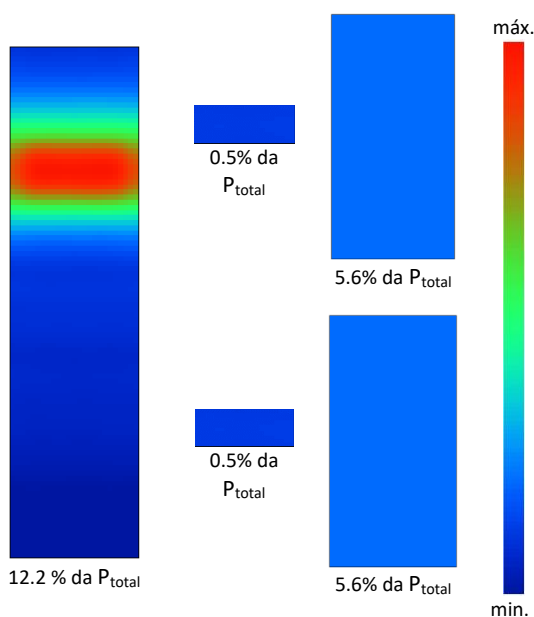


Figura 4.34 – Mapas de irradiância relativa nos elementos de silício do processo EZ-Ribbon, sujeitos ao sistema concentrador elíptico. A fita (25 x 100 mm<sup>2</sup>), à esquerda; placas intermédias no centro; e eléctrodos, à direita.

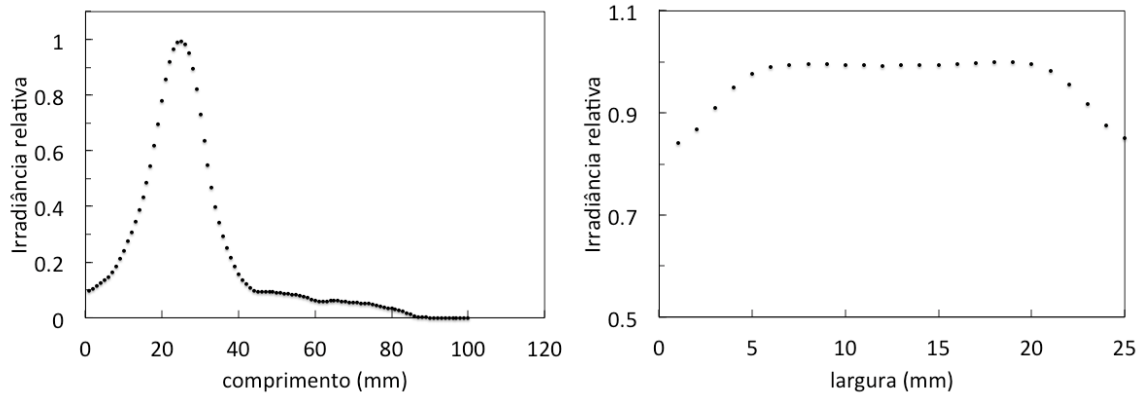


Figura 4.35 – Perfis de irradiância relativa na fita de silício. Perfil longitudinal, à esquerda; e transversal ao nível do foco, à direita.

### Determinação da irradiância

Para um qualquer corpo exposto a uma fonte radiativa, a variação da sua temperatura resulta da combinação e equilíbrio entre os vários processos de transferência de energia: condução térmica, convecção e troca radiativa. Num instante,  $t$ , a temperatura será solução da seguinte equação diferencial (4.10):

$$\dot{Q}_{rad} - \dot{Q}_{cond} - \dot{Q}_{conv} = mc \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.11)$$

em que  $m$  corresponde à massa do corpo,  $c$  ao respectivo calor específico e  $T$  à temperatura. Assim, a potência radiativa pode ser conhecida através da medição de  $\frac{\partial T}{\partial t}$ , caso os restantes processos de transferência de energia sejam desprezáveis ou bem conhecidos, assim como a massa e calor específico do corpo irradiado.

Atendendo às condições anteriores, o método adoptado para a determinação da potência radiativa consistiu na medição da temperatura de um bolómetro de silício, de características ópticas idênticas às fitas de silício utilizadas, aquecido a partir do equilíbrio térmico através da sua exposição abrupta à radiação emitida pelo sistema de concentração elíptico. Nos momentos iniciais, após exposição à radiação, a temperatura tende a aumentar linearmente, Figura 4.36, até que efeitos convectivos e condutivos sejam significativos. O declive dos instantes iniciais é associado ao ganho térmico dominado pela absorção radiativa e como tal a potência radiativa pode ser calculada simplesmente a partir de (4.12):

$$\dot{Q}_{rad} = mc \frac{\partial T}{\partial t} \quad [W] \quad (4.12)$$

Por sua vez, a irradiância pode ser obtida através da razão entre a potência radiativa e a área da superfície do corpo,  $A$ , exposta à radiação (eq.(4.13)). Idealmente, este método deve ser utilizado em corpos finos garantindo uma irradiação homogênea ao longo da superfície, de forma a minimizar o efeito da condução térmica.

$$E = \frac{\dot{Q}_{rad}}{A} \quad [W.m^{-2}] \quad (4.13)$$

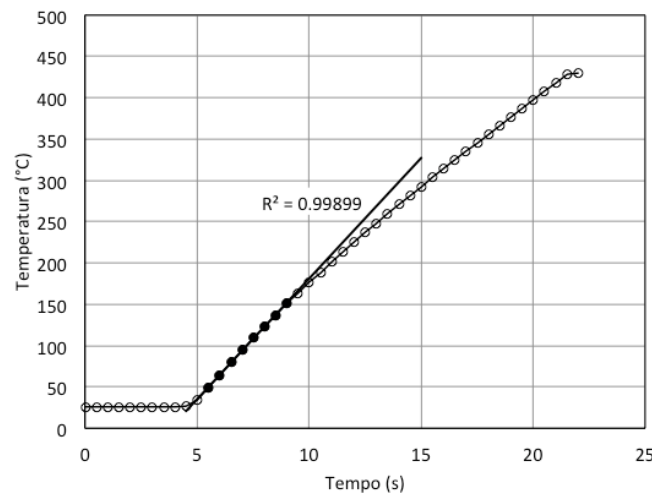


Figura 4.36 – Resposta em temperatura do aquecimento do bolômetro, para uma tensão de 120V aplicada nas lâmpadas.

O bolômetro utilizado é constituído por um paralelepípedo de silício (5 mm x 7 mm x 2 mm), de massa conhecida, ao qual foi acoplada a junção de um termopar tipo K (cromel-alumel) no seu interior através de um pequeno orifício transversal e cerâmica condutora. Este foi colocado, com orientação vertical, na zona de focagem radiativa, como sugere a Figura 4.37. Atendendo à simetria do sistema, o bolômetro é irradiado em ambas as faces mais extensas compensado a existência de espessura na minimização do efeito condutivo ao longo desta. Quanto à distribuição da radiação, não sendo homogênea (

Figura 4.34 e Figura 4.35), o aumento linear da temperatura é aqui considerado como consequência da absorção da irradiância total incidente nas superfícies expostas do bolômetro.

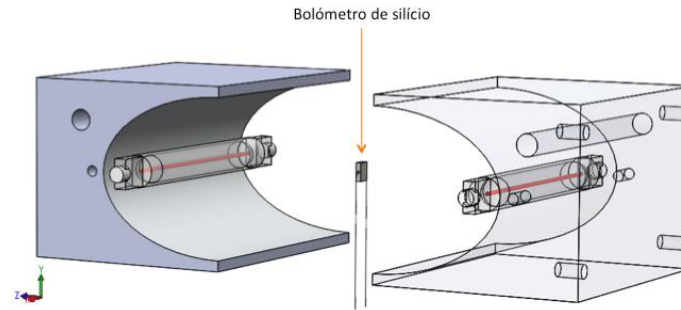


Figura 4.37 – Representação da medição da potência radiativa através de um bolómetro de silício. A distância entre os espelhos foi reduzida para fins representativos.

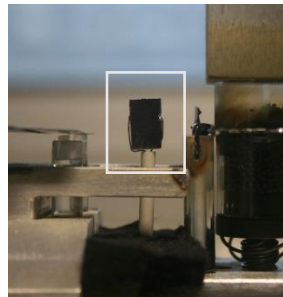


Figura 4.38 – Fotografia do bolómetro (destacado pelo rectângulo branco) utilizado na medição da potência radiativa do sistema de concentração elíptico.

Foram realizadas medições para vários níveis de potência eléctrica. Na Figura 4.39 encontra-se a característica potência-tensão das lâmpadas de halogénio utilizadas no sistema que, neste intervalo de tensões, pode ser bem aproximada por uma relação linear cuja expressão é descrita na equação (4.14).

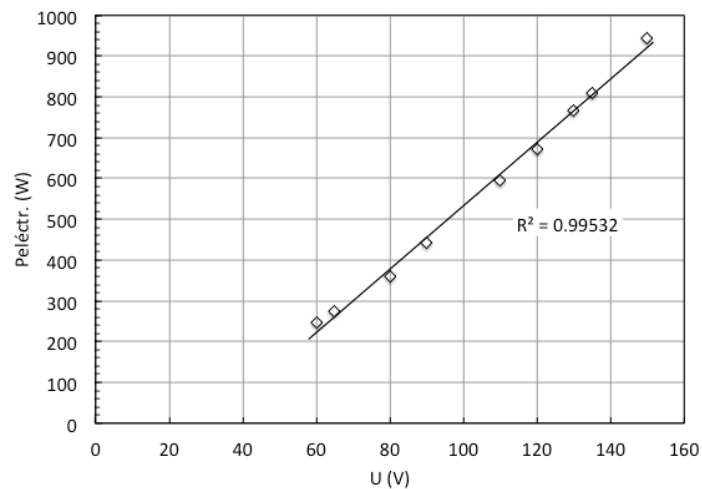


Figura 4.39 – Potência eléctrica do sistema de lâmpadas utilizadas em função da tensão aplicada.

$$P_{elect} = 7.77U - 244,07 \quad [W] \quad (4.14)$$

Na Figura 4.40, encontra-se a resposta da irradiância, calculada através do método descrito, para as várias potências e em (4.15) a expressão da regressão linear dos resultados.

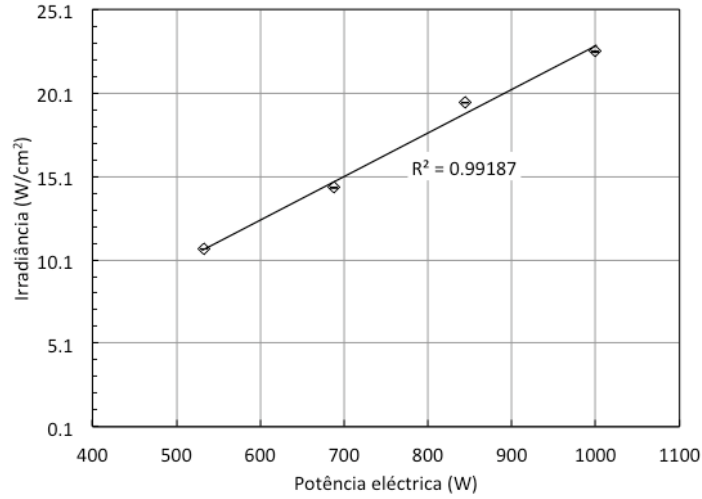


Figura 4.40 – Irradiância do sistema de concentração elíptico utilizado, calculada a partir da medição de  $\frac{\partial T}{\partial t}$  para cada potência eléctrica testada.

$$E = 0.0261P_{elect} - 3.1894 \quad [W.cm^{-2}] \quad (4.15)$$

Recorrendo aos resultados das simulações de *ray-tracing* procedeu-se à calibração da distribuição radiativa na fita de silício a partir dos valores normalizados obtidos para a respectiva região abrangida pelo bolómetro, Figura 4.41. Vários perfis longitudinais de irradiância relativos a diferentes tensões aplicadas às lâmpadas de halógeno, calibrados por este método, são apresentados na Figura 4.42.

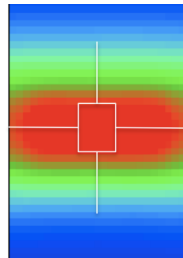


Figura 4.41 – Posicionamento do bolómetro de silício, aqui representado pelo rectângulo central, em linha branca, relativamente à fita de silício (com 25 mm de largura), com a distribuição da irradiância apresentada na

Figura 4.34.



Por conveniência para a interpretação do trabalho experimental, apresentam-se as expressões que correlacionam linearmente o pico máximo de irradiância, na zona de focagem do sistema concentrador, em função da potência eléctrica e respectiva tensão:

$$E_{m\acute{a}x} = 7.8 \times 10^{-2} P_{elect} - 9.525 \quad [W.cm^{-2}] \quad (4.16)$$

$$E_{m\acute{a}x} = 6.06 \times 10^{-1} U - 3.1894 \quad [W.cm^{-2}] \quad (4.17)$$

A estimativa da potência radiativa na fita é feita por integração da distribuição de irradiância relativa obtida na simulação, calibrada a partir do valor máximo relativo à tensão aplicada nas lâmpadas.

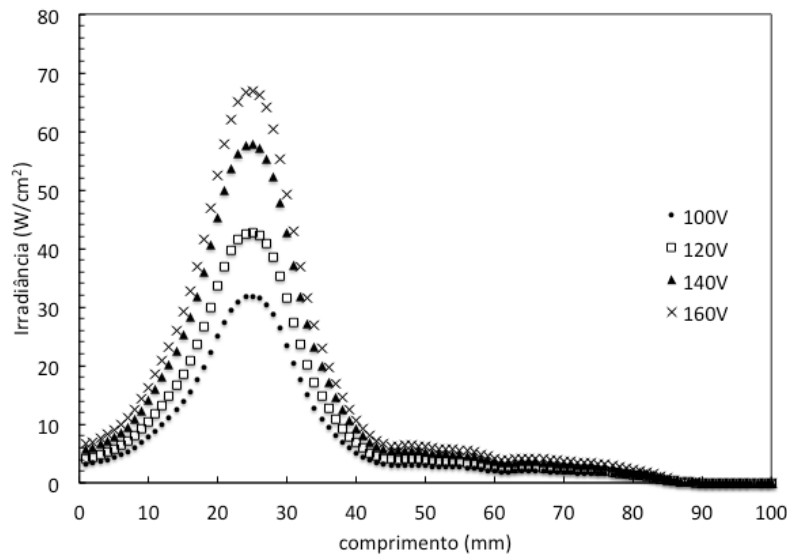


Figura 4.42 – Perfis de irradiância estimados ao longo da fita de silício relativos à aplicação de várias tensões às lâmpadas de halogéneo do sistema de concentração elíptico.

#### 4.5.2 *Laser*

A disseminação da utilização de lasers semicondutores na indústria electrónica de consumo nas últimas décadas contribuiu para a redução significativa do preço desta tecnologia. Mais recentemente, versões de elevada potência têm sido adoptadas na indústria em substituição de outros lasers ou mesmo de outras tecnologias de corte, gravação e aquecimento. Entre diversas vantagens salientam-se a eficiência energética, baixa manutenção e a elevada precisão do controlo da sua aplicação, uma vez que se trata de radiação monocromática coerente facilmente colimável. O interesse na utilização deste tipo de tecnologia têm-se verificado também na indústria e

investigação de produção de células solares de silício, em aplicações como o corte de *wafers*, processamento de contactos eléctricos ou mesmo cristalização.

No processo EZ-Ribbon, recorreu-se a lasers semicondutores (GaAs) de emissão centrada nos 808 nm, por estes serem relativamente menos dispendiosos, e também por possuírem requisitos de manutenção e arrefecimento menos exigentes quando comparados com as tecnologias habitualmente utilizadas na indústria de processamento de silício cristalino, *laser Eximer* e o YAG. [71]. Inicialmente integrou-se esta tecnologia apenas no aquecimento dos grânulos de silício que constituem a fonte de material para o crescimento cristalino e, mais tarde, na estimulação radiativa da fusão eléctrica da pré-fita de silício (secção 6.2), em substituição da concentração radiativa por espelhos elípticos. Nesta secção abordam-se princípios básicos do funcionamento dos díodos laser, a sua integração no sistema e caracterização.

Os lasers semicondutores são tipicamente heterojunções p-n projectadas de acordo com o comprimento de onda pretendido. Um laser semiconductor *p-n* baseia-se no processo de emissão estimulada. Nesta (Figura 4.43), a recombinação de um par electrão-buraco é estimulada por um fóton. Simultaneamente é gerado um segundo fóton com a mesma direcção e fase do primeiro. Este processo, em cadeia, promove uma amplificação radiativa resultando na emissão de radiação coerente. Contudo existe um mecanismo concorrente, inverso à emissão estimulada, a absorção estimulada, na qual os electrões são excitados por absorção de fótons com energia igual à da diferença entre o nível de energia mínimo banda de condução ( $E_2$ ) e o máximo da banda de valência ( $E_1$ ) (correspondente ao hiato do material  $E_g = E_2 - E_1$ ). Para que a amplificação radiativa prevaleça, a taxa de transição da emissão estimulada ( $R_{21}$ ) terá que ser superior à da absorção estimulada ( $R_{12}$ ), e portanto:

$$\frac{R_{12}}{R_{21}} = e^{\left(\frac{\hbar\omega - (E_{F_c} - E_{F_v})}{K_B T}\right)} < 1 \quad (4.18)$$

em que  $E_{F_c}$  e  $E_{F_v}$  correspondem às funções de equilíbrio de Fermi para os níveis de energia das bandas de condução e valência, correspondentemente. Nestas condições, diz-se que existe inversão de população, implicando que:

$$E_{F_c} - E_{F_v} > \hbar\omega > E_2 - E_1 \quad (4.19)$$

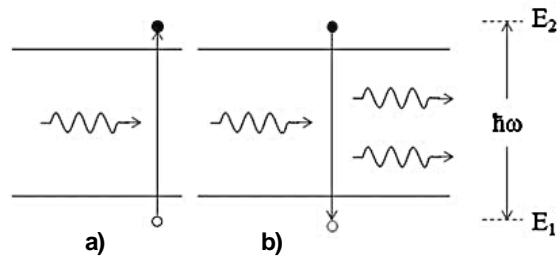


Figura 4.43 – Mecanismos de absorção (a) e emissão (b) estimuladas num semiconductor.

A radiação coerente emitida é reflectida repetidamente na cavidade óptica ressonante (*Fabry-Perot*) do dispositivo, num processo designado por ganho óptico, até que a amplificação seja superior às perdas ópticas e o feixe laser estabilize. Este momento é caracterizado pelo ganho de arranque ( $g_{th}$ ), que para uma cavidade ressonante de comprimento  $L$ , com um coeficiente de perdas internas  $a_i$  e espelhos de reflectividades  $R_1$  e  $R_2$ , pode ser determinado através de:

$$g_{th} = a_i + \frac{1}{2L} \ln \left( \frac{1}{R_1 R_2} \right) \quad (4.20)$$

Esta característica reflecte-se na característica eléctrica do dispositivo através de uma corrente eléctrica de arranque, a partir do qual o ganho óptico é suficiente para emitir um feixe estável de radiação monocromática coerente.

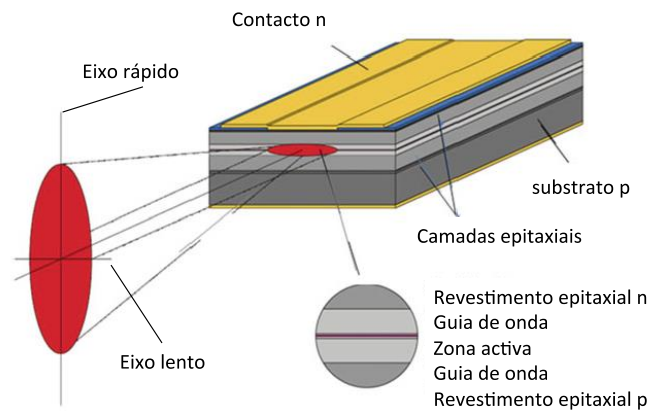


Figura 4.44 – Diagrama de exemplo de um díodo LASER.

Estruturalmente (Figura 4.44), os lasers semicondutores são dimensionados como barras finas e largas de modo a minimizar a densidade local de corrente eléctrica que atravessa o semiconductor, minimizando o aquecimento por efeito de Joule, e, simultaneamente, maximizar a área de junção

p-n e conseqüentemente a emissão óptica. A área de superfície promove também uma dissipação térmica mais eficiente. Contudo, esta geometria “plana” promove a emissão de um feixe não aximétrico, caracterizado por um eixo de menor divergência, dito eixo “lento”, e um eixo de maior divergência, dito eixo “rápido”, (Figura 4.44). Habitualmente o feixe laser é sujeito a óptica correctiva de acordo com a aplicação em concreto a que se destina e o tipo de configuração de possíveis associações de vários emissores com vista ao aumento da área do feixe e da potência. As configurações mais comuns são, o emissor único a), associação de multiemissores b) em barra e em pilha c).

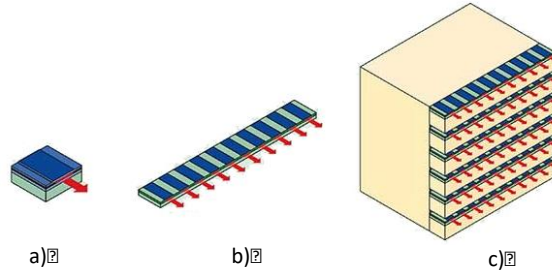


Figura 4.45 – Estruturas típicas de associação de emissores laser: a) emissor; b) barra multiemissora; c) pilha de barras.

A potência óptica dos lasers semicondutores varia tipicamente de forma linear com a corrente eléctrica fornecida após o limite de arranque. Nos díodos de 808 nm, a eficiência óptica típica ( $\eta_{ref}$ ) é de 1 W/A [72] para condições constantes de temperatura ( $T_{ref}$ ) padrão. Como qualquer outro dispositivo semiconductor o seu desempenho é afectado pela temperatura na junção ( $T$ ), deteriorando-se com o aumento desta, de acordo com:

$$\eta(T) = \eta_{ref} e^{-\left(\frac{T-T_{ref}}{T_1}\right)} \quad (W/A) \quad (4.21)$$

em que  $T_1$  representa uma temperatura característica da junção p-n. A variação da eficiência óptica implica necessariamente que a potência óptica do emissor se degrade, podendo esta ser estimada através da eficiência óptica de referência para determinadas condições de temperatura e corrente injectada no dispositivo:

$$P(T) = \eta_{ref} e^{-\left(\frac{T-T_{ref}}{T_1}\right)} (I - I_{ref}) e^{-\left(\frac{T-T_{ref}}{T_0}\right)} \quad (W) \quad (4.22)$$

$T_1$  e  $T_0$  temperaturas característica do díodo laser.

Com aumento da temperatura nos emissores, além da perda de potência, ocorre também um desvio cromático da radiação emitida como resultado da redução do hiato de energia entre as bandas de condução e valência (4.23) [73], que conduz a um aumento do comprimento de onda. Nos lasers semicondutores de 808 nm a variação cromática é de  $\sim 0.28 \text{ nm.}^{\circ}\text{C}^{-1}$  [74].

$$E_g(T) = E_{g@0K} - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.23)$$

Na prática, a sensibilidade da qualidade da emissão laser à temperatura exige um estreito controlo da temperatura. Nos sistemas mais comuns, o arrefecimento dos emissores é feito por condução térmica através de estruturas metálicas dissipadoras que são apertadas, ou soldadas, nos contactos eléctricos dos dispositivos, passando estas a funcionar simultaneamente como novos contactos eléctricos. Os dissipadores são arrefecidos com água corrente ou com outro fluido de arrefecimento (ex: monoetileno glicol), geralmente associado um sistema de arrefecimento activo (ex: *chiller*), através de canais micro- ou milimétricos dimensionados de acordo com as necessidades de extracção de potência térmica.

### **Laser de fibra óptica**

O *laser* utilizado para o aquecimento dos grânulos de silício foi o *BrightLase® Ultra 500™* do fabricante *QPC LASERs* (Figura 4.46), cujas principais características se encontram expressas na Tabela 4.1. Consiste num *laser* de díodo de elevada potência nominal e de funcionamento em modo contínuo (CW), arrefecido por água corrente.



Figura 4.46 - Laser de fibra *BrightLase® Ultra 500™* da *QPC LASERs*.

Do ponto de vista óptico, o feixe emitido é modelado por um sistema de microlentes que corrigem a assimetria entre os eixos rápido e lento tornando-o divergente, com uma abertura óptica (*NA*) de 0.22, e como tal, compatível com o acoplamento a uma fibra óptica de óxido de silício de 600  $\mu\text{m}$ , cuja saída também é feita com *NA* de 0.22.

Tabela 4.1 – Característica da unidade de *laser* de fibra *BrightLase® Ultra 500™* fornecidas pelo fabricante *QPC LASERS*.

Características ópticas		Características térmicas	
Comprimento de onda	808 nm	Temperatura de operação	20 °C
Potência óptica máxima	200 W	Coefficiente térmico de desvio espectral	<0.3 nm/°C
Desvio espectral	+/- 5 nm	Caudal de água para arrefecimento	3L/min
Largura espectral (FWHM)	< 8 nm		
Características eléctricas		Fibra óptica	
Corrente máxima	60A	Diâmetro	600 µm
Tensão máxima	11 V	Comprimento	2 m
		Abertura numérica (NA)	0.22

A escolha deste tipo de sistema *laser* assenta essencialmente no facto de os sistemas acoplados a fibras serem bastante versáteis quanto à correcção do feixe, de acordo com as necessidades da aplicação concreta, recorrendo a sistemas ópticos padrão e de fácil acesso no mercado. Neste caso, utilizou-se um expensor e colimador de feixe (*Oz Optics: HPUCO-2SP,5-808-M-30PX-HP*) com 30 mm de distância focal de modo a obter um feixe colimado de diâmetro compreendido entre 10 e 15 mm, compatível com a geometria da região de estimulação térmica. O feixe *laser* deve cobrir a área circunscrita ao anel de quartzo, de 16 mm de diâmetro interior, onde se depositam os grânulos de silício que, depois de fundidos formam o “lago”. A Figura 4.47, mostra o diagrama de aplicação do sistema *laser* no forno EZ-Ribbon. O feixe, depois de colimado, é reflectido num espelho de prata de ângulo ajustável que o dirige para o interior do forno através de uma janela com 1” de diâmetro e um revestimento anti-reflectivo que lhe confere uma elevada transmissão óptica na região dos 808 nm, *Thorlabs WG11050-B* ( $\tau_{808nm} \approx 80\%$ ) [75] Figura 4.48. Uma vez no interior da câmara do forno, o feixe incide numa lâmina de quartzo óptico, com 5 mm de espessura, disposta com uma inclinação de 45° que permite monitorizar (por reflexão) a imagem do reservatório de matéria-prima acessível através da câmara interior do elemento multifuncional, cachimbo. Após reflectida, a imagem atravessa uma janela na parede do forno, com as mesmas características ópticas das restantes vigias do forno (filtro passa-baixo SCHOTT- KG3 [64]), ficando acessível para aquisição através do microscópio digital Dino-lite®.

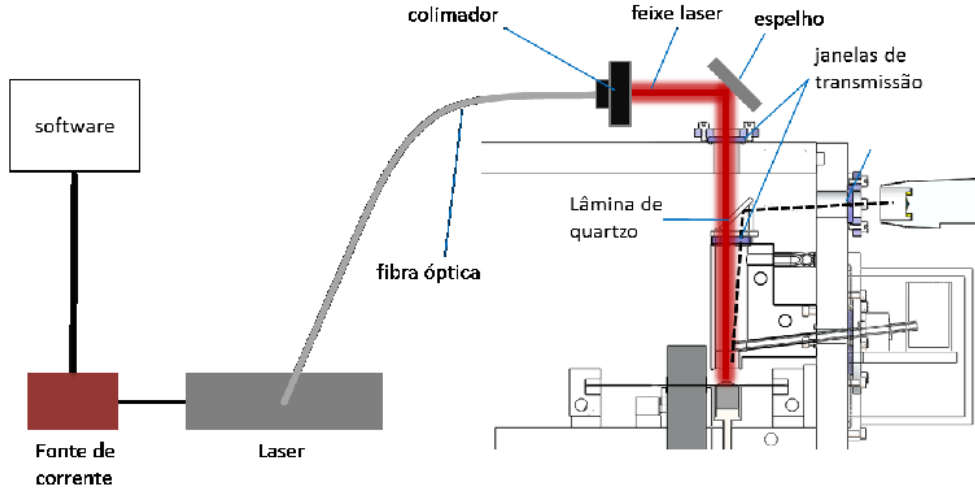


Figura 4.47 – Diagrama representativo da aplicação do laser de díodo (808 nm) acoplado a fibra óptica no forno EZ-Ribbon.

Antes de alcançar os grânulos de silício, o feixe *laser*, atravessa novamente uma janela com elevada transmissão óptica (*Thorlabs* WG11050-B), idêntica à do topo da tampa do forno, que garante a estanquicidade do cachimbo, de forma a não comprometer a sobrepressão da atmosfera aplicada à superfície do “lago” fundido.

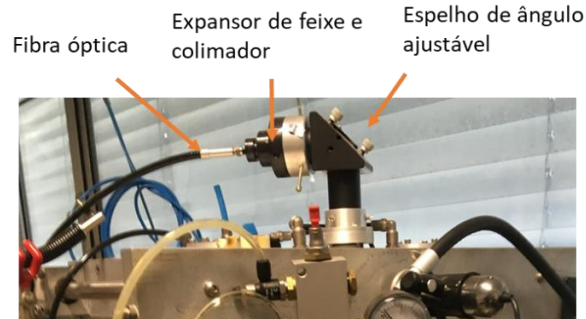


Figura 4.48 – Fotografia da configuração de acoplamento da fibra óptica do *laser*, no topo do forno.

O feixe laser, divergente à saída da fibra óptica, depois de colimado, pode ser expresso através de um impulso super-gaussiano [76], aqui parametrizado de forma simplificada pela equação 4.24. Por convenção, em perfis gaussianos,  $w$  corresponde ao raio do feixe para o qual a intensidade corresponde a  $I_0/e^2$ , isto é, a 86.4% do valor máximo. Porém, dependendo da natureza da aplicação, é considerada a FWHM (69.2% de  $I_0$ ) para a definição do raio do feixe [77]

$$\frac{I(r)}{I_0} \approx e^{-2\left(\frac{r}{w}\right)^2} \quad (4.24)$$

$r$  – coordenada radial

A medição da largura do feixe foi feita a partir de imagens do *spot* laser adquiridas no plano alvo, neste caso no eléctrodo fixo de silício, após a passagem do feixe pelo restante sistema óptico configurado à semelhança da sua implementação no forno EZ-Ribbon. A distribuição de intensidade relativa média encontra-se na Figura 4.49.

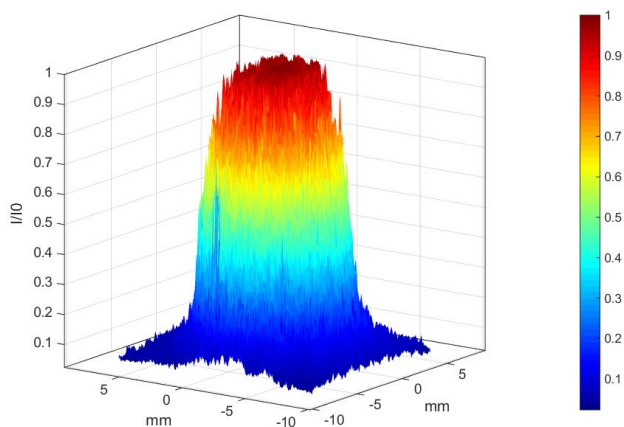


Figura 4.49 – Distribuição da intensidade radiativa relativa do *laser* contínuo de 808 nm, após passagem por todo o sistema óptico, no plano do eléctrodo fixo, onde se dá a formação do “lago”.

A partir desta distribuição obteve-se um diâmetro máximo de cerca de 13.6 mm, através do ajuste da distribuição da intensidade relativa medida à resposta super-gaussiana da eq.(4.24). Porém, o ajuste da posição da fibra óptica relativamente à distância focal óptima do expensor de feixe permite variar o diâmetro do *spot* do laser e, conseqüentemente, a sua densidade energética. Tal efeito encontra-se exposto na sequência de imagens da Figura 4.51, relativa à redução do diâmetro do feixe, adquiridas com a configuração completa do sistema pelo que as imagens se encontram duplicadas devido à dupla reflexão nas faces da lâmina de quartzo.

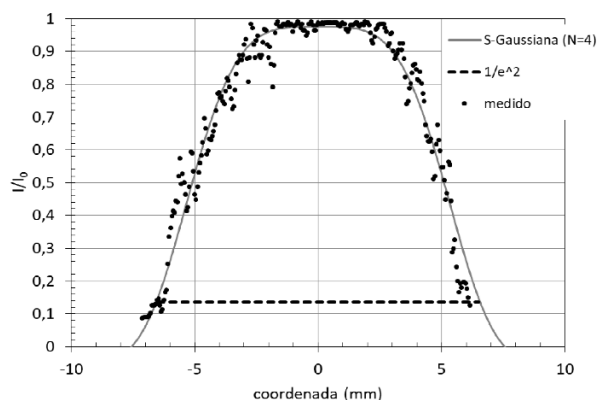


Figura 4.50 – Perfil médio dos perfis axiais de intensidade relativa extraídos da distribuição apresentada na Figura 4.49 e respectivo perfil de ajuste super-gaussiano de  $n=4$ , com  $w = 6.8$  mm.



Atendendo o potencial de atenuação do feixe *laser* ao longo do percurso óptico, caracterizou-se o sistema em termos de potência óptica recorrendo a um sensor óptico do tipo pilha térmica, *ThorLabs S322C*, calibrado pelo fabricante para radiação com 808 nm de comprimento de onda. As medições foram feitas fora da câmara do forno respeitando a ordem e distância entre os elementos ópticos do sistema (Figura 4.52).



Figura 4.51 – Sequência de imagens do *spot* da *laser* relativa à redução do diâmetro do feixe *laser* por ajuste da distância focal do expansor de feixe.

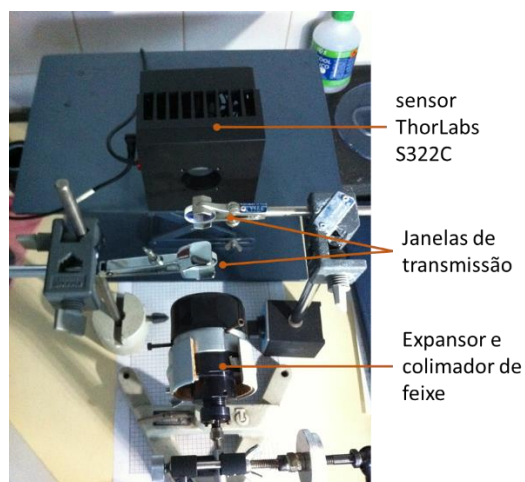


Figura 4.52 – Exemplo da montagem do sistema de medição de atenuações da potência óptica do *laser* de fibra.

O controlo de potência do *laser* é feito pelo *software WinVue* (Figura 4.53), fornecido pelo fabricante da fonte de corrente (VueMetrix Vue-HV 120A 24V). Este permite controlar a corrente eléctrica fornecida ao *laser* de forma manual ou programada, aceder à tensão aplicada e, ainda, à temperatura dos emissores *laser*. Permite também guardar o registo destas variáveis ao longo da sessão de trabalho, com intervalos temporais pré-estabelecidos.

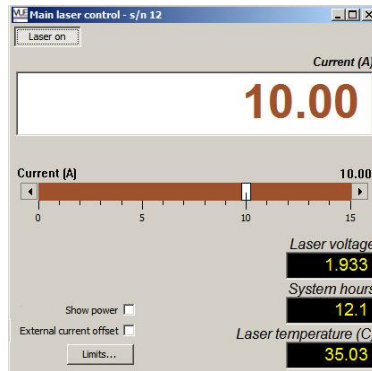


Figura 4.53 – Interface gráfico do *software* de controlo do *driver* de alimentação do *laser* de fibra *BrightLase® Ultra 500™*.

Na Figura 4.54 encontra-se o perfil da potência óptica do *laser* à saída da fibra óptica em função da potência eléctrica fornecida, onde se pode constatar a existência de um patamar inicial de potência óptica nula correspondente à fase de aumento de ganho óptico necessário para a emissão fotónica, que se verificou ocorrer a partir dos 10A. O restante perfil mostra-se bastante linear alcançando uma potência máxima disponível de 152 W, com uma eficiência óptica de 24.5%.

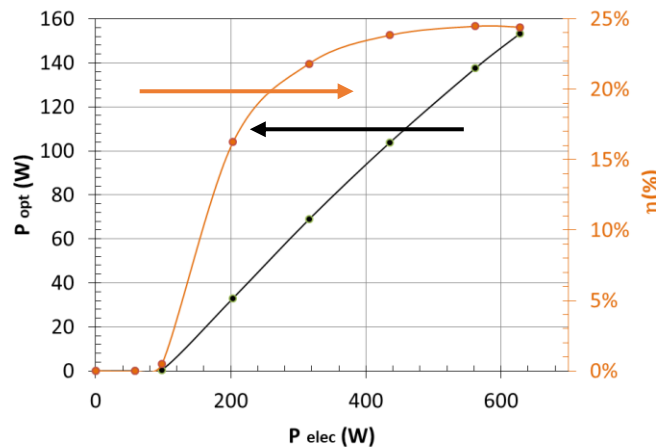


Figura 4.54 – Perfil da potência óptica do *laser* à saída da fibra óptica em função da potência eléctrica fornecida e respectiva eficiência de conversão.

Da análise da atenuação dos restantes elementos da configuração adoptada, verificou-se uma redução total da potência de apenas 10% (Figura 4.55), verificando-se assim que a potência óptica máxima disponível para o aquecimento dos grânulos de silício é de cerca de 138.5 W.

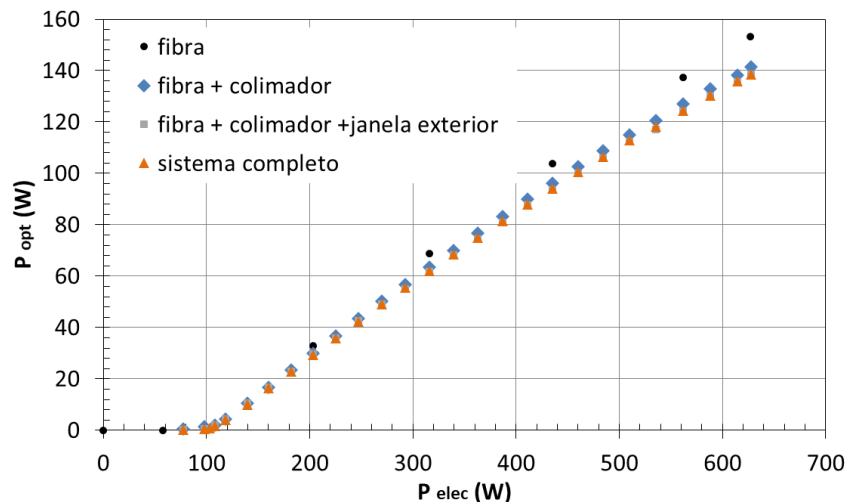


Figura 4.55 – Perfis de potência óptica em função da potência eléctrica do *laser*, obtidas para várias configurações do sistema óptico.

## 4.6 Fonte de potência eléctrica

A fonte de potência eléctrica utilizada na criação das zonas fundidas eléctricas no forno EZ-Ribbon foi a *Sorensen DCS80-37E*, que possui uma potência máxima de 2960W. Os terminais da fonte encontram-se ligados ao forno através da parede fixa (Figura 4.56).

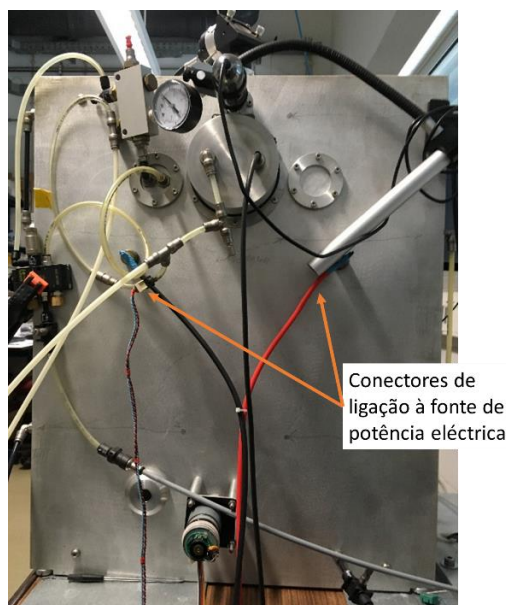


Figura 4.56 – Localização dos conectores de potência eléctrica na parede fixa do forno EZ-Ribbon.

Atendendo à natureza do fenómeno de criação do capilar fundido electricamente, a fonte de potência eléctrica é utilizada durante os ensaios experimentais como fonte de tensão, controlada em corrente. Inicialmente é imposta uma tensão de 80 V aos terminais do núcleo do forno, restringindo uma corrente máxima inicial de 0.5 A. A partir do momento em que a condutividade eléctrica do silício aumenta por estimulação radiativa, a fonte limitada em corrente impede o aumento descontrolado da corrente eléctrica evitando a fusão catastrófica dos elementos de silício. A partir deste momento, procede-se ao controlo manual da injeção de corrente com taxas tipicamente compreendidas entre 2 A.min<sup>-1</sup> a 3 A.min<sup>-1</sup>, até se verificar a criação da zona fundida.

## 4.7 Análise experimental

A actividade experimental executada com esta versão do forno teve como principal objectivo, numa primeira fase, tentar replicar o crescimento cristalino obtido anteriormente, com o protótipo de prova de conceito. Porém apenas se conseguiram verificar pequenas injeções de silício fundido na zona fundida eléctrica, suficientes para crescimentos inferiores a 2 mm. Assim, mantendo o crescimento cristalino como objectivo geral, estabeleceram-se como objectivos específicos: o aumento da sensibilidade na operação conjugada dos vários sistemas envolvidos na técnica; a identificação e catalogação dos problemas relativos ao insucesso no crescimento cristalino; e a apresentação de propostas de optimização do processo.

A nível do fornecimento de potência útil aos elementos de silício multicristalino mostra-se, na Figura 4.57, o perfil médio resultante da combinação dos ganhos radiativos, provenientes do sistema de concentração elíptica na fita e do *laser* no eléctrodo fixo, e dos ganhos por efeito de Joule. A potência proveniente do sistema de concentração elíptica refere-se à estimativa dos ganhos em todos os elementos de silício estimados de acordo com a análise apresentada na subsecção 4.5.1 a partir da potência eléctrica fornecida às lâmpadas. No mesmo gráfico encontra-se também a variação da resistividade linear ao longo dos 25 mm de largura da fita de silício.

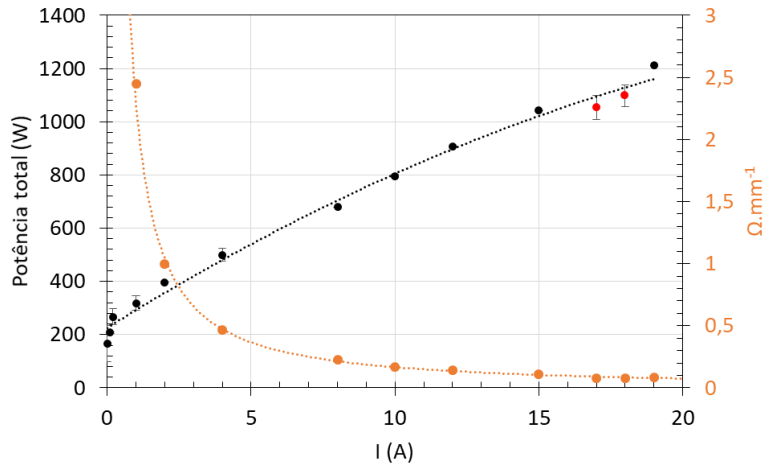


Figura 4.57 - Perfil de potência total aplicada ao sistema EZ-Ribbon em relação à corrente eléctrica injectada nos eléctrodos e respectiva variação da resistividade linear ao longo dos elementos de silício.

O elevado declive inicial deve-se ao aumento da potência óptica do sistema de concentração elíptica e laser durante a estimulação térmica da condutividade eléctrica na fita de silício e aumento de temperatura dos grânulos de silício do “lago”. A partir do momento em que se verifica uma redução significativa da resistividade eléctrica, a potência total fornecida ao sistema passa a ser dominada pela componente eléctrica, tipicamente a partir dos 0.5A.

A nível de evolução temporal, o fornecimento de potência é feito lentamente através de rampas lineares,  $10 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$  aplicados às lâmpadas de halogéneo do sistema de concentração óptica,  $6 \text{ A} \cdot \text{min}^{-1}$  no caso do *laser* e tipicamente  $3 \text{ A} \cdot \text{min}^{-1}$  na componente eléctrica.

Em média, verificou-se a formação completa do capilar fundido ao longo da fita por volta dos 17A, necessitando assim de cerca de 1070W. Porém, por questões de estabilização da zona fundida, aumento da sua espessura e formação completa do capilar de comunicação entre esta e o “lago”, durante os ensaios experimentais intensificou-se a injeção de corrente eléctrica habitualmente até cerca de 19A/20A, aumentando assim a potência total injectada para valores que rondam os 1200W. A nível global, tendo em conta a potência máxima média estabelecida, conclui-se que cerca de metade corresponde à componente eléctrica, e os restantes aos ganhos de fontes radiativas (Figura 4.58).

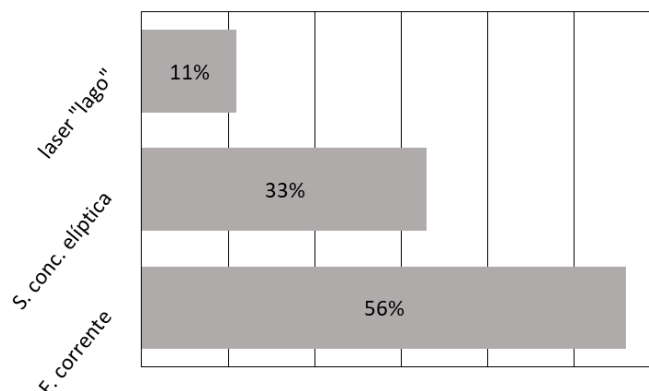


Figura 4.58 – Ponderação da contribuição de cada fonte de potência no sistema EZ-Ribbon.

Esta versão do forno EZ-Ribbon mostrou ser bastante reprodutível no estabelecimento da zona fundida eléctrica, ainda que se tenham verificado quebras precoces da fita ou outros elementos de silício durante a fase de estimulação térmica. A evolução da espessura das zonas fundidas eléctricas não foi monitorizada opticamente durante os ensaios, tendo sido apenas medida depois da sua cristalização em ensaios em que não se verificou injeção de material fundido, tendo-se obtido uma espessura típica de 1 mm. Em termos de geometria, os capilares fundidos mostraram-se satisfatoriamente lineares (Figura 4.59.i), apesar de se terem verificado frequentemente encurvamentos junto ao contacto com as placas intermédias que se atribuem a deslocamentos verticais destas devido a tensões mecânicas decorrentes da expansão térmica dos elementos de silício. O encurvamento verificado junto ao bordo do lado esquerdo da amostra ii da Figura 4.59 é um bom exemplo deste efeito.

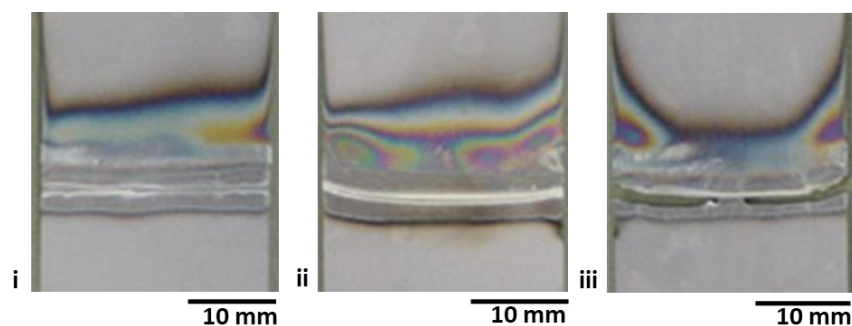


Figura 4.59 – Exemplos de amostras onde se criaram zonas fundidas eléctricas.

Apesar da elevada taxa de sucesso na formação de zonas fundida, como já referido, o crescimento cristalino sustentado da fita não foi alcançado. Identificaram-se como principais causas para o insucesso da técnica problemas relacionados com o mecanismo de transporte de massa do “lago”

para a fita, criação de pontos de solidificação que impedem a tracção da fita e o estabelecimento de elevadas tensões termo-elásticas.

No âmbito do mecanismo de fornecimento de silício fundido para a sustentação do crescimento, mostra-se na Figura 4.60, uma sequência de fotogramas da fusão dos grânulos de silício no reservatório de matéria-prima. Começando com uma camada de grânulos de silício, o sistema demonstrou ser eficaz na fusão de apenas um pequeno volume de silício na região de maior densidade energética. Esta região, inicialmente circular, alonga-se aquando do estabelecimento do capilar de transporte de massa ao longo do eléctrodo fixo (Figura 4.61), verificando-se um escoamento de massa acentuado que é depois reposta através do sistema de alimentação de grânulos (três últimos fotogramas).

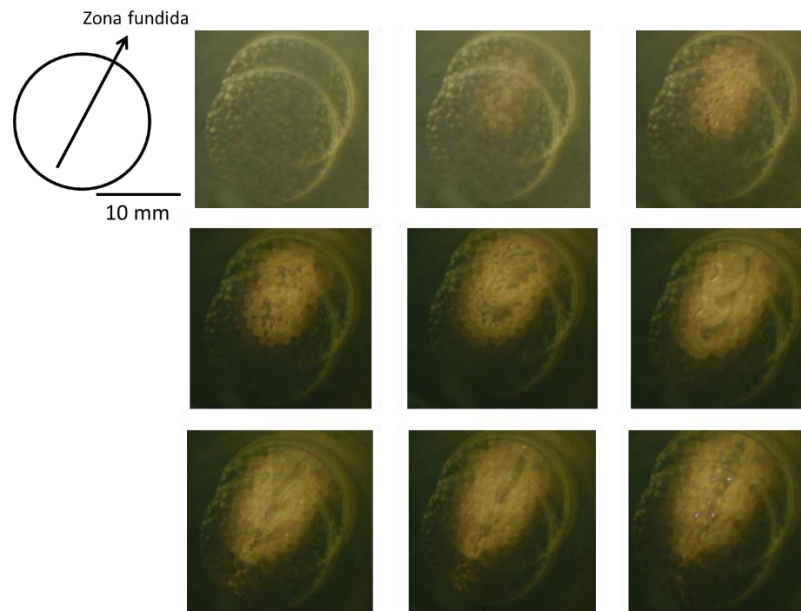


Figura 4.60 – Sequência de fotogramas da fusão dos grânulos de silício no reservatório de matéria-prima e escoamento do material fundido através do capilar fundido superficial, “rio”.

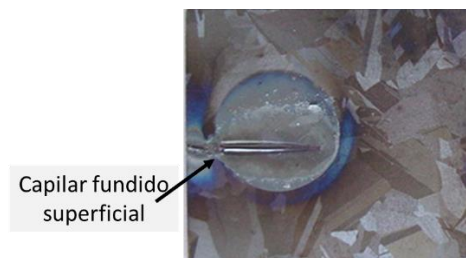


Figura 4.61 – Assinatura do capilar fundido superficial, “rio”, num eléctrodo fixo de silício.

Contudo, apesar do aparente bom funcionamento do mecanismo de alimentação da zona fundida, constatou-se com frequência o colapso desta após accionar o sistema de tracção, testado para velocidades que variaram entre  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Mesmo que com baixas velocidades, na ausência de material de alimentação, a tracção da fita resulta numa fina membrana que acaba por colapsar. A amostra iii, da Figura 4.59, corresponde a um exemplo de colapso da zona fundida. Atendendo ao que se observou experimentalmente, o problema não estará directamente correlacionado com a disponibilidade de massa no “lago” mas sim com a velocidade do escoamento do silício líquido ao longo do restante sistema de transporte ou variações irregulares da velocidade do sistema de tracção apesar de controlado por PID, que, ao ocorrerem, promovem a dessincronização entre o movimento da fita e a alimentação. Na Figura 4.62, mostra-se um crescimento cristalino de 2 mm numa amostra na qual se interrompeu o processo antes da ocorrência do colapso.



Figura 4.62 – Crescimento cristalino de 2 mm numa de fita de silício multicristalino com 25 mm de largura.

Não obstante o problema relativo ao colapso da zona fundida eléctrica, a principal causa de falha observada durante os ensaios foi a quebra da fita de silício durante o período de aquecimento, logo após o estabelecimento da zona fundida, e também com o accionamento do sistema de tracção, sendo que a maior taxa de ocorrências foi verificada nas duas últimas, relativamente às quais se mostram alguns exemplos na Figura 4.63.

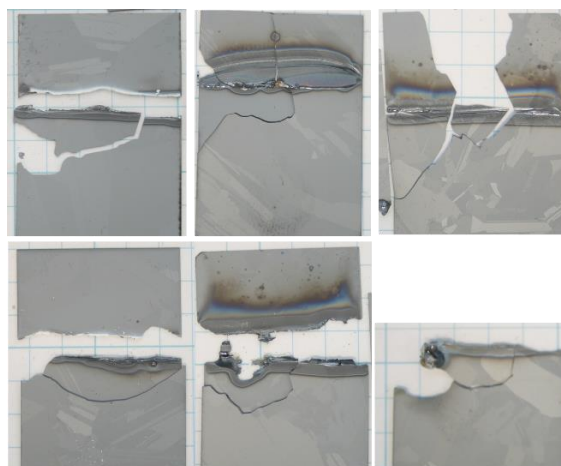


Figura 4.63 – Rupturas elásticas ocorridas após a criação da zona fundida eléctrica em fitas mc-Si de 25 mm.



Tipicamente, as rupturas cristalinas ocorreram preferencialmente na parte de baixo da fita, após a zona fundida, e possuem tipologias geométricas semelhantes. Sendo no sentido do crescimento, esta parte da fita encontra-se condicionada termicamente pelo arrefecimento promovido pelo próprio tabuleiro e *fork*, ambos arrefecidos activamente através de canais de água corrente, considerados ao longo a evolução da técnica EZ-Ribbon como mecanismos de linearização do gradiente de arrefecimento com vista a minimização de tensões termo-elásticas. Porém, levanta-se a hipótese de que a sua influência reforce o estabelecimento de tensões de escoamento limite justificando as quebras verificadas. Tal, só pode ser confirmado através da medição local da temperatura e/ou estudos complementares da dinâmica de trocas energéticas entre a fita de silício e ambiente circundante. Esta estratégia constituiu-se como tema central do restante trabalho executado e apresentado nos próximos capítulos.

Ao longo dos ensaios experimentais verificou-se também a ocorrência de um fenómeno que se denominou de soldadura por pontes sólidas (Figura 4.64), através do qual ocorre a cristalização de material fundido entre a fita e as placas intermédias dificultando ou mesmo impossibilitando, o movimento de translação.

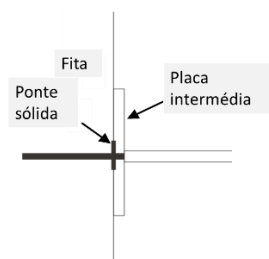


Figura 4.64 – diagrama conceptual da formação de pontes sólidas entre a fita de silício e as placas intermédias.

O fenómeno verificou-se particularmente no lado de injeção de matéria-prima. Após o estabelecimento do capilar fundido de ligação ao “lago”, verificou-se que a configuração e condições térmicas do sistema permitiam o escoamento, por capilaridade, de silício fundido ao longo dos interstícios entre a fita e a placa intermédia, até distâncias às quais se verifica a existência de temperaturas propícias a sua solidificação, soldando os dois elementos. Na Figura 4.65, mostram-se, indicadas por setas, evidências do estabelecimento destas pontes-sólidas em placas intermédias. Na maioria dos casos, o seu estabelecimento acabou por promover a ruptura das fitas devido às tensões mecânicas estabelecidas pelo mecanismo de tracção da fita.

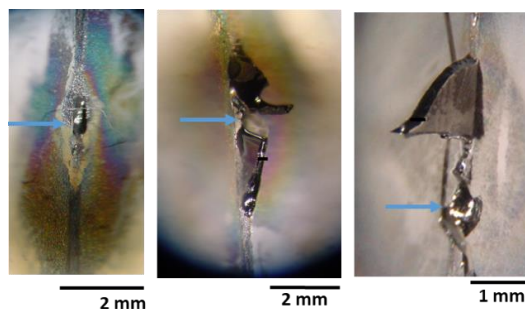


Figura 4.65 – Evidências de pontes sólidas formadas entre a placa intermédia e a fita de silício. As setas indicam o local de injeção de material fundido proveniente do “lago”.

Como estratégia de mitigação deste fenómeno, tirou-se partido do mecanismo de estimulação local da criação da zona fundida por aquecimento radiativo, tendo-se procedido ao desfasamento da linha focal do sistema óptico de concentração elíptica, em cerca de 5 mm relativamente à cota de contacto eléctrico, com o propósito de encurvar a zona fundida evitando a soldadura da parte de baixo da fita. Na Figura 4.66, apresenta-se um diagrama de apoio ao entendimento do procedimento.

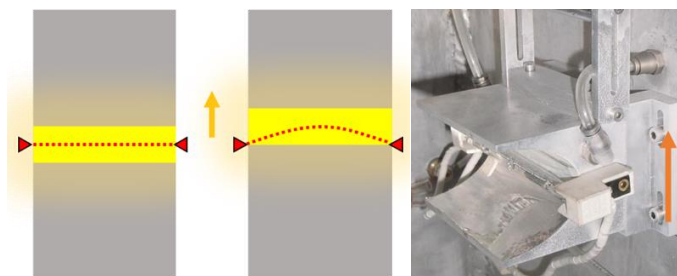


Figura 4.66 – Conceito de encurvamento da zona fundida desacoplamento do sistema de focagem elíptica.

No geral conseguiram-se estabelecer com sucesso várias zonas fundida curvas reduzindo drasticamente o fenómeno de formação de pontes-sólidas, tendo-se verificado até pequenos crescimentos cristalinos da fita de silício ( $< 2$  mm), Figura 4.67.

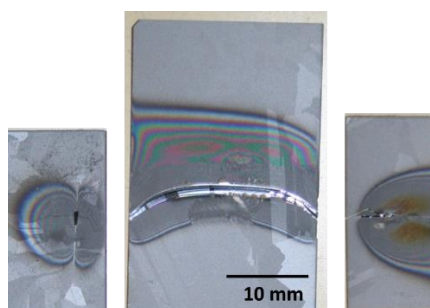


Figura 4.67 – resultado típico de uma amostra em que se cresceu cerca de 0.8 mm.

Contudo, apesar de em menor número, continuou-se a verificar a formação de pequenos pontos de soldadura que resultaram invariavelmente em rupturas mecânica da fita, como por exemplo o apresentado na Figura 4.68. Por outro lado, a frequência de quebra da parte de baixo da fita de silício aumentou (Figura 4.69), o que se pensa estar directamente correlacionado, uma vez mais, com fenómenos de natureza termo-elástica, agora agravados pela curvatura introduzida. De facto, ao encurvar a zona fundida, introduz-se uma componente transversal de tensão, que anteriormente não seria significativa considerando que a temperatura ao longo da direcção transversal da fita não variava significativamente. Neste cenário é difícil de se verificar o critério da segunda derivada da temperatura nula, apresentado no capítulo 3, ao longo da toda fita.

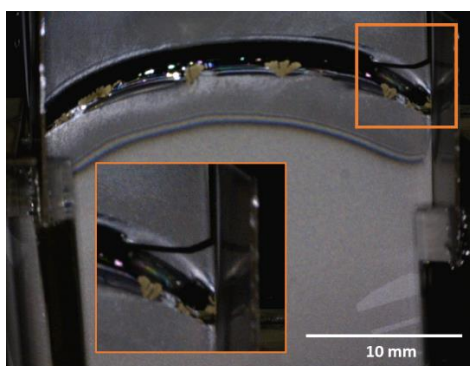


Figura 4.68 – Evidência de ponte sólida num ensaio experimental de zona fundida curva.

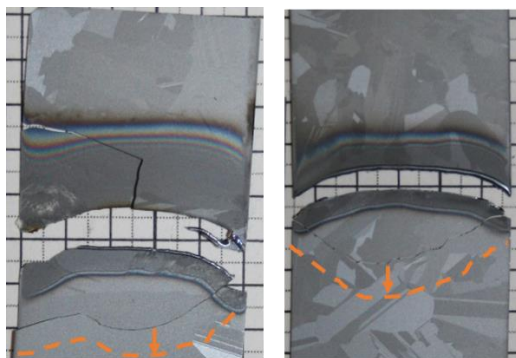


Figura 4.69 – Rupturas elásticas ocorridas após a criação da zona fundida eléctrica em fitas mc-Si de 25 mm.

## 5 Análise computacional por simulação termodinâmica (CFD-FEA)

A reduzida taxa de sucesso na criação e manutenção da zona fundida e consequente incapacidade de crescimento cristalino através do processo EZ-Ribbon deve-se maioritariamente, como reportado anteriormente, a quebras precoces da pré-fita, durante a fase de aquecimento e criação da zona fundida eléctrica. A complexidade geométrica do sistema e o recurso a elevadas correntes dificulta a monitorização e controlo dos gradientes térmicos nos componentes de silício através de técnicas de medição de temperatura local, tais como o recurso a termopares. Deste modo, a avaliação do comportamento térmico do processo foi feita através de uma técnica de análise termodinâmica computacional já utilizada e validada para sistemas de cristalização de fitas de silício por [70][78]-[80] por zona fundida óptica. Foi utilizado o *software FlowSimulation* integrado na ferramenta de Desenho Assistido por Computador (CAD), *Solidworks*.

O *FlowSimulation* é uma ferramenta *multiphysics* que tem por base o cálculo computacional de dinâmica de fluídos por análise de elementos finitos (CFD – FEA). O cálculo é feito tendo em conta as leis de conservação de massa, momento e energia, descritas através das equações de Navier-Stokes, mais especificamente a formulação *Favre-averaged Navier-Stokes* em conjugação com o modelo  $k-\epsilon$  [81], permitindo a análise simultânea e de transição entre escoamentos laminares e turbulentos, com dependência temporal em torno de geometrias complexas com elevada precisão no cálculo de taxas de dissipação de energia cinética. Em termos de trocas sob a forma de calor, tem em conta os diversos mecanismos conjugados de transferência de calor: condução em sólidos e fluidos, convecção e radiação. Este último, de particular interesse na representação do sistema EZ-Ribbon, está implementado através de um modelo de Monte-Carlo *ray-tracing*, no qual as superfícies sólidas com determinada temperatura ou potência térmica definida emitem elevadas densidades de feixes discretos, representados por projecções de pequenos ângulos sólidos nas superfícies envolventes, permitindo desta forma determinar com elevado rigor os factores de vista entre objectos e as trocas energéticas resultantes. O nível de discretização de feixes do mecanismo

de *ray-tracing* implementado permite simular elementos de óptica geométrica como espelhos, filtros espectrais ou lentes. Para além de outros modelos físicos disponíveis, a ferramenta de simulação dispõe também de um modelo para o cálculo da corrente eléctrica directa em sólidos com características eléctrocondutoras iso- ou anisotrópicas, assim como com condutividade específicas dependentes da temperatura.

Os módulos *multiphysics* referidos são calculados em modo conjugado, de forma iterativa, ao longo dos elementos tridimensionais que compõem o espaço em análise, através da técnica numérica de “volumes finitos”. A resolução e precisão dos resultados no cálculo iterativo de elementos finitos depende das características de discretização espacial. Habitualmente designada como “malha”, a segmentação do domínio computacional tridimensional pode ser feita através de diferentes poliedros (“células”) de forma regular, permitindo cálculos rápidos mas menos precisos, ou de forma adaptada às características geométricas dos objectos a representar, o que resulta em maior precisão mas requer mais recursos computacionais e tempo de simulação.

A ferramenta computacional, *FlowSimulation*, conjuga os dois métodos de forma eficiente, sendo a malha composta por hexaedros paralelepípedicos regulares discretizados de acordo com o sistema de coordenadas cartesianas, que, ao intersectar um objecto sólido, se alteram para outro tipo de poliedros definidos pelo polígono resultante da intersecção ( Figura 5.1).

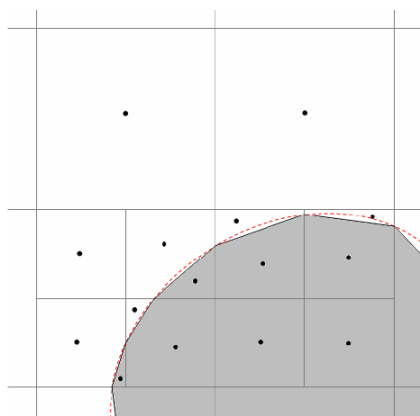


Figura 5.1 - Definição da malha computacional na interface sólido-líquido. A linha tracejada corresponde à geometria original da interface e os pontos representam os centróides dos volumes celulares criados na interface.

Por defeito, o nível de resolução máxima da malha é definido pelo elemento de menor comprimento da representação geométrica do domínio computacional. Nas fronteiras entre fluidos e sólidos a

malha possui maior resolução, sendo que cada célula fronteira é degenerada em 8 células menores, melhorando assim a precisão do cálculo numérico nestas zonas de descontinuidade. A esta sub-divisão celular é chamado o refinamento local da malha, que, para além de ser aplicada automaticamente nas fronteiras, pode ser imposta, com a mesma proporcionalidade, a todo o domínio ou em regiões específicas definidas pelo utilizador. São permitidos 8 níveis de refinamento, que no limite permite dividir uma célula originalmente dimensionada em  $8^8$  células progressivamente menores. O nível máximo de refinamento pode ser imposto inicialmente numa simulação ou aumentar progressivamente ao longo da simulação à medida que a convergência de resultados é alcançada em cada nível, com vista a melhorar a precisão do resultado final da simulação.

Após a criação da malha, o cálculo é feito iterativamente, resolvendo os parâmetros em análise para cada nó da malha de acordo com as condições fronteira definidas ao longo de diversos varrimentos do domínio computacional até que os critérios de convergência (previamente determinados) sejam encontrados. Em cada varrimento o algoritmo de cálculo recorre a técnicas complexas de quasi-dependência temporal de modo a resolver as equações de continuidade, convecção e difusão [82]-[85]. Em cada nó é explorada a convergência dos parâmetros em análise para um determinado domínio temporal.

Não obstante o enorme potencial desta ferramenta de simulação, os métodos envolvidos no cálculo não permitem simular movimentos de sólidos no seio do fluido ou escoamentos de elementos sólidos em transição de fase, uma vez que a malha, apesar de refinável, é estática ao longo da simulação, não podendo ser adaptada a novas interfaces geométricas e condições fronteira. Este facto limita a representação completa do processo EZ-Ribbon, uma vez que não é possível representar o transporte de massa do silício fundido. As simulações feitas tiveram em vista a representação do sistema no momento após o estabelecimento da zona fundida eléctrica e que precede a fase de crescimento, de modo a avaliar as distribuições de temperatura nos componentes nucleares do forno, com particular importância na amostra de silício.

## 5.1 Modelação e parametrização do sistema

O interface do *FlowSimulation* (Figura 5.2) encontra-se integrado no *software* de apoio ao desenho tridimensional *Solidworks*, facilitando a migração e parametrização dos modelos geométricos para a simulação de dinâmica de fluídos (CFD-FEA), assim como o acesso gráfico e numérico dos resultados das simulações.

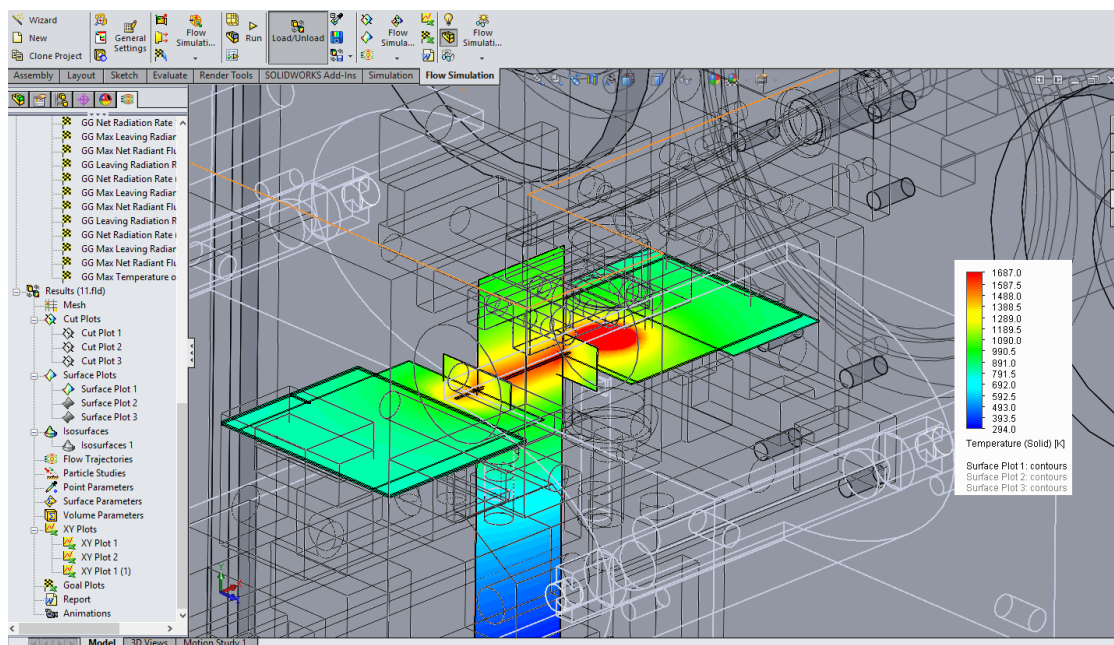


Figura 5.2 – Interface gráfico da ferramenta CFD-FEA *FlowSimulation*, integrada do *software* CAD *Solidworks*.

Na preparação do modelo do forno EZ-Ribbon, representaram-se geometricamente todos os componentes relevantes à simulação térmica, com alguma simplificação por omissão de alguns componentes, como molas, tubagens, parafusos etc..., cujos factores de vista não foram considerados influentes para as trocas térmicas radiativas e/ou cujos volumes foram considerados negligenciáveis na condução térmica e influência em fenómenos convectivos no contexto da sua localização específica. A fonte de potência radiativa de aquecimento dos grânulos de silício também aqui foi omissa e substituída apenas pelo material fundido representativo do “lago”, à temperatura de fusão, como se mostra adiante.

A parametrização do sistema para simulação passou pela definição da constituição química da atmosfera; pela definição dos materiais dos componentes sólidos e das respectivas propriedades

térmicas, mecânicas e ópticas; pela definição das condições iniciais e de fronteira do modelo; pela identificação e caracterização das fontes de calor; e pela configuração dos parâmetros eléctricos nos elementos que representam os eléctrodos.

### 5.1.1 Materiais

A ferramenta de simulação possui, por defeito, uma vasta biblioteca de propriedades térmicas, mecânicas e ópticas de materiais, à qual se recorreu na caracterização da maioria dos componentes presentes no sistema, à excepção do silício cristalino cujas propriedades foram reparametrizadas de acordo as propriedades, compiladas a partir de [86] - [94], e do silício líquido, que foi introduzido como novo material [95] - [98].

Os materiais foram escolhidos em conformidade com sistema real, como se especifica na Tabela 5.1, e em alguns casos adaptados de acordo como a disponibilidade na base de dados e relevância para o modelo térmico, como, por exemplo, no caso das janelas de filtros ópticos específicos.

Tabela 5.1 – Materiais escolhidos para o modelo EZ-Ribbon na preparação da simulação termodinâmica.

<b>Materiais</b>	<b>Componentes</b>
Alumínio	Maioria dos componentes como paredes do forno, espelhos elípticos, caixa do sistema de alimentação, mesa de suporte central, sistema de translação, eléctrodos, etc...
Aço inoxidável 321	Parafuso sem-fim do sistema de translação e suporte do reservatório térmico abaixo do “lago”
Quartzo	Pinos de suporte das placas intermédia, tubos confinantes do “lago” e respectivo reservatório térmico, cápsulas das lâmpadas de filamento incandescente, blocos de quartzo utilizados no isolamento eléctrico com as garras superior e inferior e todas as janelas
Tungsténio	Filamento das lâmpadas
Isolante perfeito	Elementos de Teflon, casquilhos cerâmicos das lâmpadas
Lã de grafite	Blocos de lã de grafite dos eléctrodos
Silício cristalino	Eléctrodos, placas intermédias, placas dissipadoras e fita de silício
Silício líquido	Zona fundida e “lago”



### 5.1.2 Condições fronteira

Tratando-se de uma simulação em ambiente fechado, no seio do forno EZ-Ribbon, apenas se definiram condições fronteira no modelo para os orifícios de injeção e extracção do gás atmosférico, Árgon. Na injeção, directamente na câmara principal do forno e na câmara secundária do sistema de alimentação de grânulos de silício, foi imposto um caudal constante semelhante ao utilizado nas experiências reais, de 5.175 l/s. Nos orifícios de extracção impôs-se a pressão atmosférica (101325 Pa) como condição fronteira inicial.

### 5.1.3 Arrefecimento

O sistema de arrefecimento a água corrente de todos os componentes de alumínio do forno foi representado através da imposição de temperatura constante de 20°C, nestes elementos, de modo a simplificar o modelo. A temperatura é mantida constante a nível volumétrico, considerando que os componentes são fontes de calor de potência infinita a temperatura constante, que neste caso funcionam no sentido de extracção térmica devido à sua relativa baixa temperatura. Os 20°C resultam de uma média determinada experimentalmente ( $\pm 5\%$ ) da temperatura medida em vários pontos de vários componentes arrefecidos com recurso a termopares tipo K ao longo de várias experiências EZ-Ribbon.

### 5.1.4 Zona fundida e fontes de aquecimento

#### **Modelação da Zona Fundida Eléctrica**

A modelação da zona fundida teve em conta o ponto de equilíbrio térmico que se pretende simular e que corresponde ao momento subsequente à criação da zona fundida. Nesse instante, o balanço entre os ganhos e perdas térmicas no sistema deve ser compatível com a existência do capilar fundido. Desta forma, representou-se a zona de silício fundido por um elemento de largura (25 mm) e espessura (0.240 mm) semelhante à da pré-fita, e com uma altura de 0.5 mm (Figura 5.3), ao qual foi imposta a temperatura de fusão do silício e as propriedades do silício líquido. Este capilar paralelepípedo está em contacto com a restante fita de silício (pré-fita, em cima, e fita em crescimento, em baixo) e com as placas intermédias, lateralmente. As faces de contacto do capilar

funcionam como interfaces líquido-sólido através das quais ocorre condução térmica e, eventualmente, condução de corrente eléctrica, nas correctas condições de temperatura e, consequentemente, de condutividade eléctrica.

A injeção de corrente eléctrica foi imposta à face lateral extrema do eléctrodo de silício fixo (Figura 5.3) com o valor de 17 A, que, de acordo com os ensaios experimentais, corresponde à intensidade mínima de corrente eléctrica estatisticamente mais representativa para a criação e manutenção do capilar fundido eléctrico, em placas de silício de dimensões idênticas às aqui simuladas. No eléctrodo móvel foi imposta a condição eléctrica de saída, simulando deste modo a fonte de potência eléctrica controlada em corrente. Nestas condições, a simulação decorre no sentido de determinar o potencial eléctrico ( $\varphi$ ) estabelecido ao longo dos elementos de silício compreendidos entre os eléctrodos de acordo com as variações da densidade de corrente eléctrica sujeitas à temperatura instantânea de cada elemento. A potência de aquecimento por efeito de Joule, conjugada com os restantes mecanismos de transferência de calor convergirá, alcançando-se o equilíbrio térmico. O cálculo é feito através da resolução da equação de Laplace:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left( \rho_{ii} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (5.1)$$

na qual  $\rho_{ii}$  representa a condutividade eléctrica dependente da temperatura na direcção cartesiana de coordenada  $ii$  de cada elemento da malha

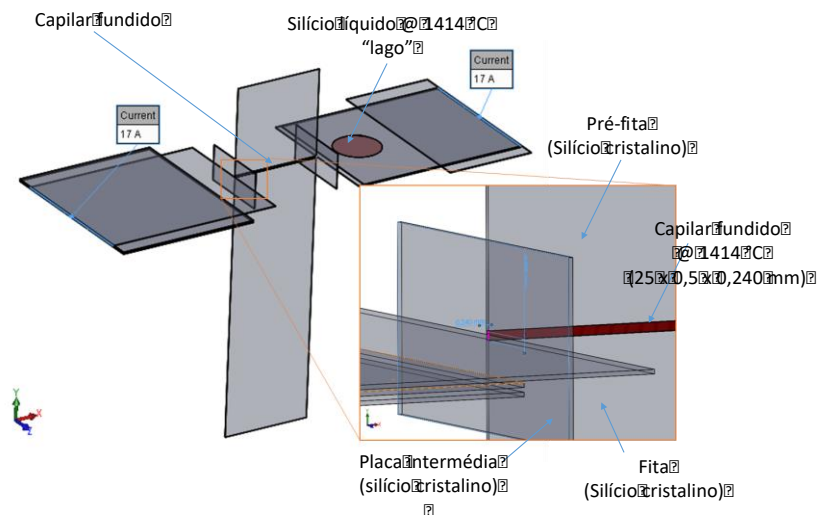


Figura 5.3 – Modelo da composição nuclear de silício para simulação. A ampliação, no canto inferior direito, mostra o pormenor do capilar fundido.

### **“Lago” – Reservatório de silício líquido**

A modelação do “lago”, à semelhança da zona fundida, foi feita através da representação geométrica do elemento ao qual se atribuiu as propriedades termofísicas e ópticas do silício líquido, e ao qual se impôs a temperatura de fusão do silício. Deste modo, negligenciou-se a representação do ganho radiativo proveniente do LASER de fibra cujo feixe colimado tem como único alvo o próprio “lago”, aqui representado como um discóide de diâmetro aproximado ao do feixe *laser*, 13 mm (Figura 5.3).

### **Sistema de potência radiativa por focagem de espelhos elípticos**

À semelhança do estudo feito para a caracterização do sistema de focagem elíptico da secção 4.5.1 com recurso à ferramenta de *ray-tracing* ZEMAX, foi desenvolvido um modelo geométrico semelhante ao instalado (Figura 5.5). Neste caso, não sendo o *FlowSimulation* dedicado a simulação óptica, não possui elementos ópticos pré-definidos, como lentes, espelhos ou fontes radiativas, pelo que todos os componentes do sistema foram desenhados tridimensionalmente de forma aproximada e parametrizados de acordo com o exemplo em [99], validado experimentalmente pela equipa de desenvolvimento do próprio *FlowSimulation* dedicado à simulação do mesmo tipo de lâmpadas lineares de halogéneo com filamento de tungsténio. Os espelhos elípticos de alumínio foram caracterizados como corpos brancos, reflectindo toda a radiação neles incidente. Por sua vez, as lâmpadas foram representadas através de uma cápsula de quartzo de dimensões e geometria semelhantes às reais e um cilindro de tungsténio no seu interior com 1 mm de diâmetro e 80 mm de comprimento, em representação do filamento. Definiu-se o filamento como uma fonte de calor, por atribuição de um valor temperatura constante (2550 K) [100], típico de um filamento de tungsténio sujeito à diferença de potencial eléctrico máximo aplicado experimentalmente na formação da zona fundida eléctrica, 160 V (correspondente a cerca de 70% da potência eléctrica nominal das lâmpadas utilizadas experimentalmente), de acordo com a característica apresentada na Figura 5.4.

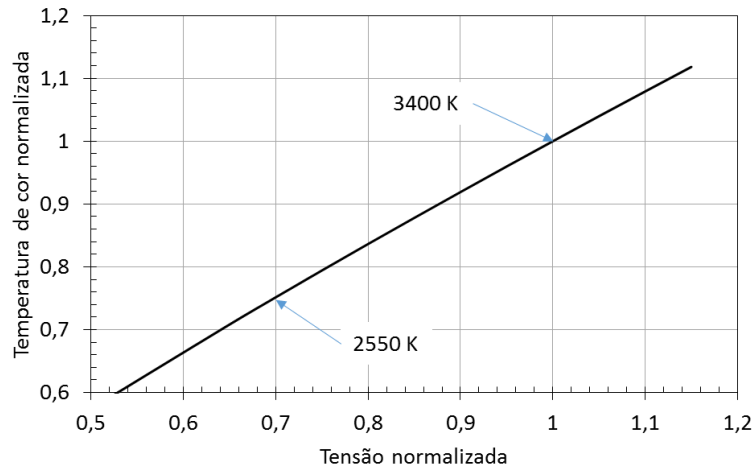


Figura 5.4 – Temperatura de cor correlacionada [100] para filamentos de tungstênio em função da tensão aplicada.

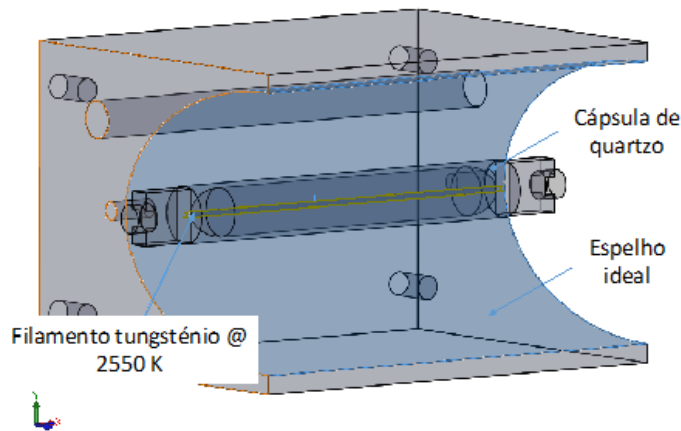


Figura 5.5 – Representação da modelação geométrica para a simulação do sistema de concentração elíptica.

### 5.1.5 Definição de malha computacional, condições iniciais e de convergência

De forma a garantir a qualidade de representatividade da simulação, a resolução da malha computacional inicial foi definida como sendo do nível 3, com refinamento progressivo até ao nível 6. A Figura 5.6 mostra a resolução da malha computacional para o nível inicial de refinamento na pré-fita de silício na região de interface com a zona fundida e fluido circundante (árgon). Nas fronteiras de interface a resolução local é progressivamente maior. Em termos de condições iniciais

de pressão e temperatura, todos os elementos sólidos e fluido partem dos 20 °C e a pressão no interior da câmara de 1 atm (101325 Pa). O critério geral de convergência da simulação foi definido para o parâmetro temperatura, com o valor 0.5 °C.

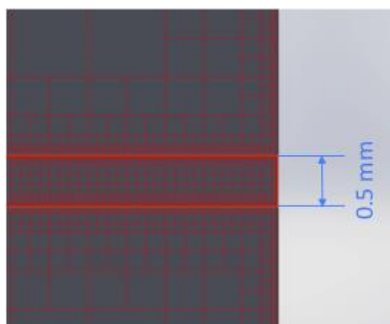


Figura 5.6 – Representação da malha computacional de nível 3 (a vermelho) escolhida para o arranque das simulações CFD-FEA. A imagem corresponde a uma porção do modelo da fita de silício junto ao bordo, contendo a zona fundida eléctrica de espessura de 0.5 mm.

### 5.1.6 Resultados

A relevância da simulação termodinâmica do processo EZ-Ribbon tem o seu foco, neste trabalho, na análise da distribuição de temperatura na amostra com vista ao levantamento de hipóteses que justifiquem a baixa taxa de sucesso na manutenção da zona fundida eléctrica devido a quebras precoces da amostra que inviabilizam o estudo do processo crescimento.

#### Ganho radiativo

Como primeira aproximação aos resultados obtidos pela modelação do forno EZ-Ribbon em CFD-FEA, discute-se a resposta do sistema de concentração óptica na fita como mecanismo de estímulo à formação de um capilar fundido por aumento local da condutividade eléctrica do material. Neste caso, a lógica operacional da ferramenta computacional *FlowSimulation* não permite analisar directamente o fluxo radiativo incidente numa superfície alvo, permitindo explorar apenas resultados que advenham de trocas energéticas entre os diferentes corpos presentes no modelo, contemplando a influência das suas propriedades termo-mecânicas, eléctricas e ópticas. Neste caso, o ganho energético radiativo pode ser conhecido através da distribuição de energia radiativa absorvida pela amostra de silício que, para além da irradiância recebida directamente do sistema de concentração óptica, poderá ser afectada por potenciais emissões térmicas, reflexões ou obstruções provenientes dos restantes elementos de silício e/ou outros corpos de alumínio

circundantes (*fork*, tabuleiro e suporte superior). Na Figura 5.8, encontra-se o perfil longitudinal da distribuição da intensidade juntamente com o perfil de irradiância estimada anteriormente, na secção 4.5.1, com recurso ao simulador de óptica dedicado a *ray-tracing*, ZEMAX.

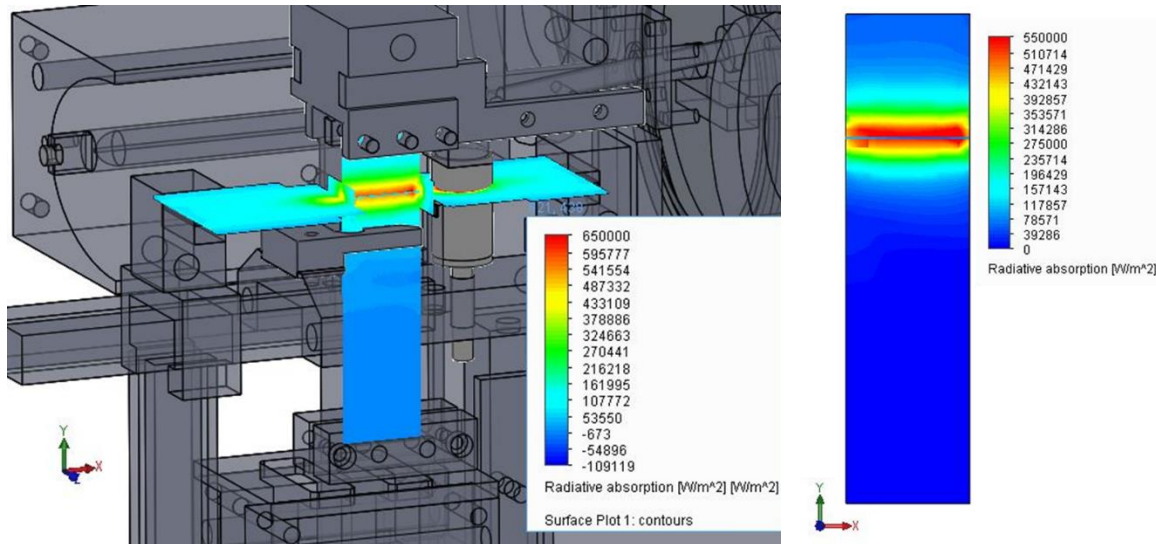


Figura 5.7 – Distribuição da absorção da radiação, obtida por simulação CFD\_FEA, nos elementos de silício do núcleo do forno EZ-Ribbon (à esquerda) e apenas na fita de silício vista frontalmente (à direita).

O perfil de absorção radiativa apresenta um nível de intensidade máxima semelhante à irradiância estimada para região da zona fundida, com excepção dos pontos correspondentes ao capilar fundido cujas distintas características ópticas (que se discutem em maior detalhe na secção 6.1.5), em particular a baixa emissividade (0.2) e elevada reflectividade, são responsáveis pelo expressivo e abrupto mínimo local. No restante domínio a intensidade radiativa absorvida é naturalmente inferior quando comparada com a irradiância estimada anteriormente, tendo em conta as perdas por reflexão, sem que se verifiquem significativas alterações na forma do perfil até aos 45 mm de comprimento da fita, sugerindo a não ocorrência de perturbações por reflexões ou emissões térmicas parasitas. A partir deste último ponto, o decréscimo significativo da absorção radiativa observado deve-se essencialmente à obstrução da radiação incidente por parte dos elementos de arrefecimento passivo (*fork*) e tabuleiro. A expressão do perfil não é, no entanto, válida para todo o domínio fita de silício, pois a intensidade de radiação absorvida tende a diminuir junto aos bordos, nas cotas de contacto com as placas intermédias. Observando as distribuições de intensidade radiativa da Figura 5.8, é possível verificar a inflecção simétrica da absorção radiativa, relativamente

ao capilar fundido, confirmando os resultados da caracterização do sistema de concentração elíptica (na secção 4.5.1).

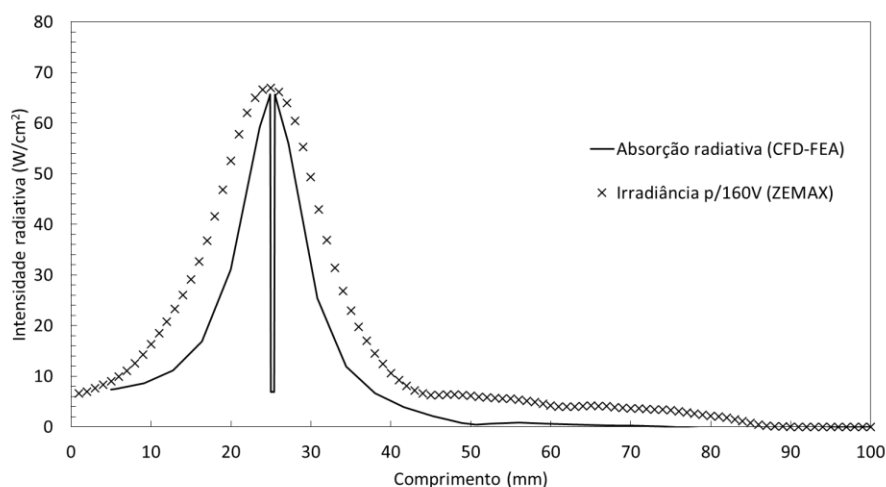


Figura 5.8 – Perfil de irradiância ao longo da fita de silício promovida pelo sistema de concentração óptica, estimados por simulação ZEMAX; e respectivo perfil de absorção radiativa resultante do modelo simulado em *FlowSimulation* (CFD-FEA).

## Aquecimento de Joule e temperatura

A análise do comportamento eléctrico permitiu validar as simulações executadas visto que a compatibilidade da resposta em termos de diferença de potencial eléctrico resultante da injeção de corrente depende de uma correcta convergência da distribuição da temperatura e da consequente condutividade eléctrica nos vários elementos de silício. As simulações convergiram para uma amplitude de 31V, para uma corrente injectada de 17A, sendo que o valor médio registado experimentalmente foi de  $34 \pm 3.4$  V. Na Figura 5.9, pode observar-se a distribuição do campo eléctrico ao longo dos elementos de silício.

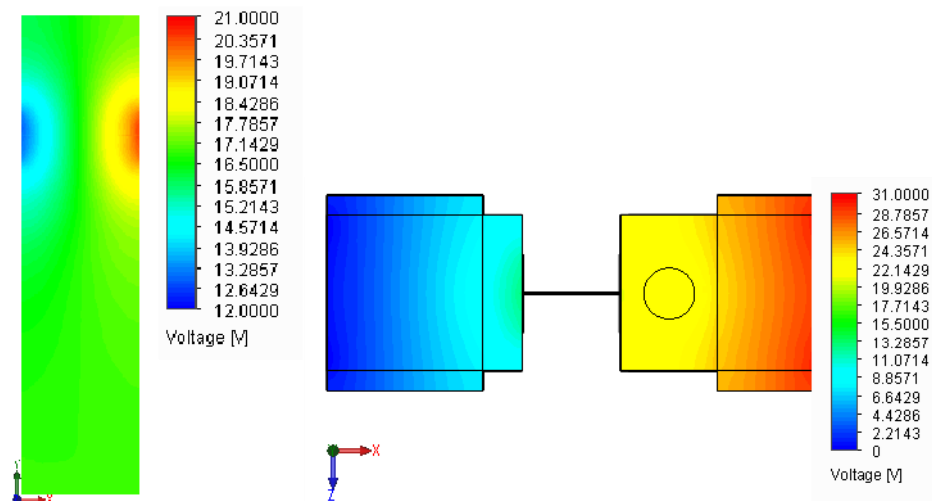


Figura 5.9 – Distribuição do potencial eléctrico, obtida por simulação FEA, nos elementos de silício do núcleo do forno EZ-Ribbon (à direita), vista de topo, e apenas na fita de silício (esquerda), vista frontal.

Nas Figura 5.10, Figura 5.12 e Figura 5.13, mostram-se distribuições da densidade de corrente eléctrica e consequente variação da potência de aquecimento por efeito de Joule ao longo de todas as placas de silício. Os primeiros gráficos revelam a importância da arquitectura do núcleo de silício para o confinamento da corrente eléctrica na zona de fusão eléctrica, particularmente quanto à presença das placas dissipadoras, a sua adequada largura e a dos próprios eléctrodos. Em conjunto, estas características promovem gradientes térmicos transversais ao sentido do comprimento (Figura 5.11 e Figura 5.15) convenientes, através de perdas promovidas pelos vários mecanismos de transferência de energia, particularmente por convecção nos bordos das placas, que são responsáveis por concentrar a corrente ao longo do eixo central dos elementos. De notar, junto às placas intermédias, a confluência das linhas de corrente eléctrica no ponto de intersecção com o plano da fita, verificando-se máximos de densidade. Nestes pontos, a magnitude da potência de aquecimento por efeito de Joule é semelhante à estabelecida na região do capilar electricamente fundido, justificando assim a fusão pontual das placas intermédias verificada experimentalmente e que é fundamental para a criação de uma distribuição térmica propícia à formação do capilar fundido superficial de ligação entre a zona de crescimento e o reservatório de alimentação. Este efeito pode ser observado ao nível das placas intermédias nas distribuições de densidade de corrente, potência de Joule e temperatura das Figura 5.13 e Figura 5.14.



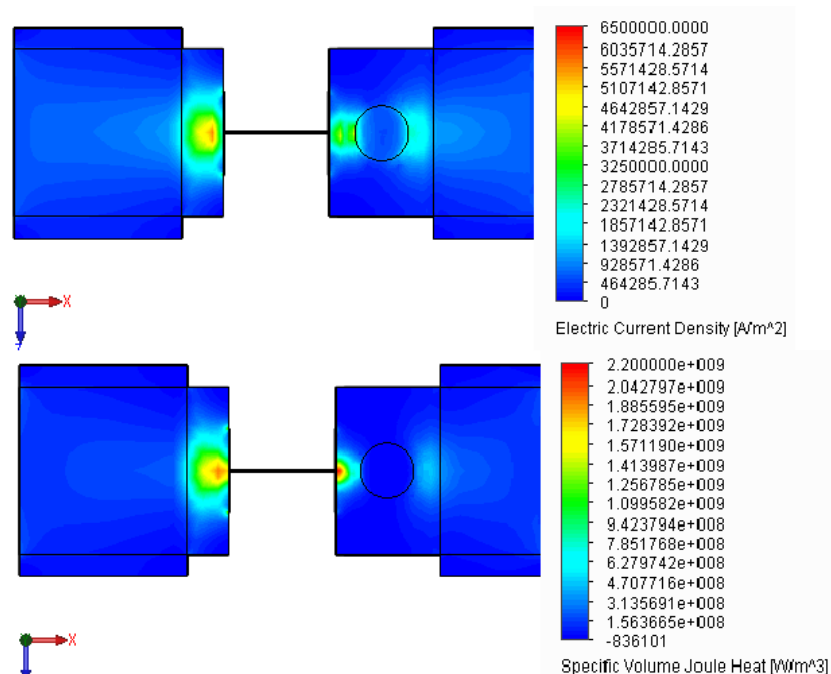


Figura 5.10 – Distribuição da densidade de corrente eléctrica, em cima, e aquecimento de Joule por unidade de volume, em baixo, obtidas por CFD-FEA, nos elementos de silício do núcleo do forno EZ-Ribbon. (Vista de topo)

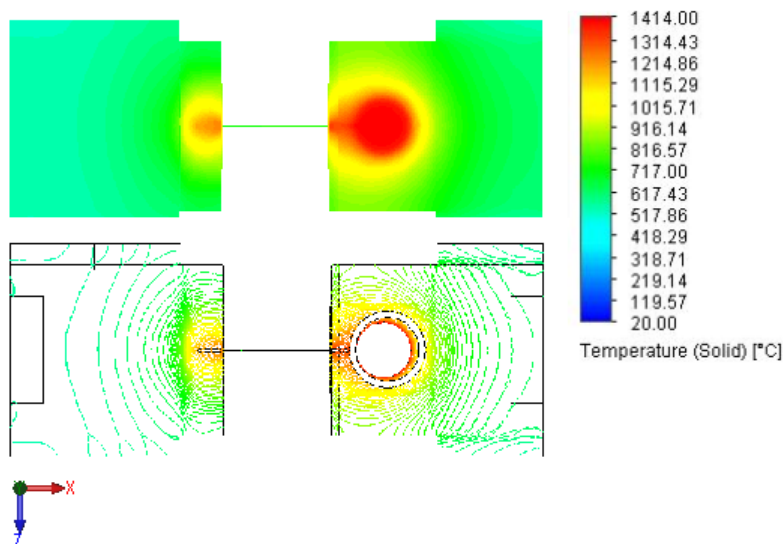


Figura 5.11 – Distribuição da temperatura nos elementos de silício do núcleo do processo EZ-Ribbon. (Vista de topo)

Na fita, Figura 5.12, chama-se à atenção para a ocorrência de divergências na distribuição da concentração de corrente eléctrica relativamente à zona fundida eléctrica, e consequente aquecimento, que culminam com valores máximos nos pontos de perda de contacto com as placas intermédia. Este efeito, não detectado experimentalmente, dever-se-á possivelmente a um aumento local de resistividade promovida pela geometria na presença de um gradiente térmico que garante níveis mínimos de condutividade eléctrica suficientemente elevada para que a corrente

eléctrica flua até estes pontos. Este fenómeno poderá estar na base da criação das pontes sólidas reportadas anteriormente, criando condições térmicas à migração, por capilaridade, de material fundido até estes pontos soldando a fita às placas intermédias. Concorrencialmente a este efeito, à medida que se aproxima do centro da amostra, perdas conductivas e convectivas são responsáveis pelo acentuamento do declive do gradiente térmico, estreitando a região de maior aquecimento por efeito de Joule. Constatando-se assim as condições de retroacção positiva responsável pela concentração das linhas de corrente eléctrica na zona central da fita de silício que promovem a criação e estabilização do capilar fundido.

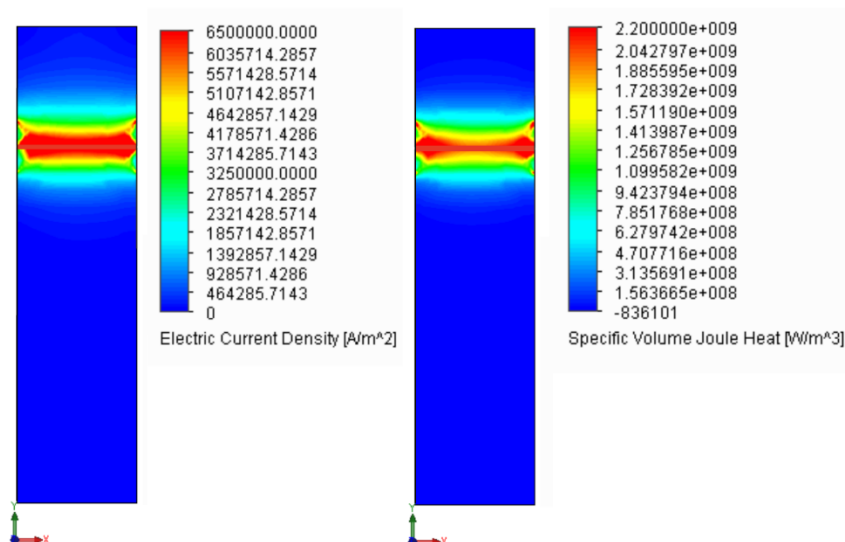


Figura 5.12 – Distribuição da densidade de corrente eléctrica, à esquerda, e aquecimento de Joule por unidade de volume, à direita, obtidas por CFD - FEA para na fita de silício.

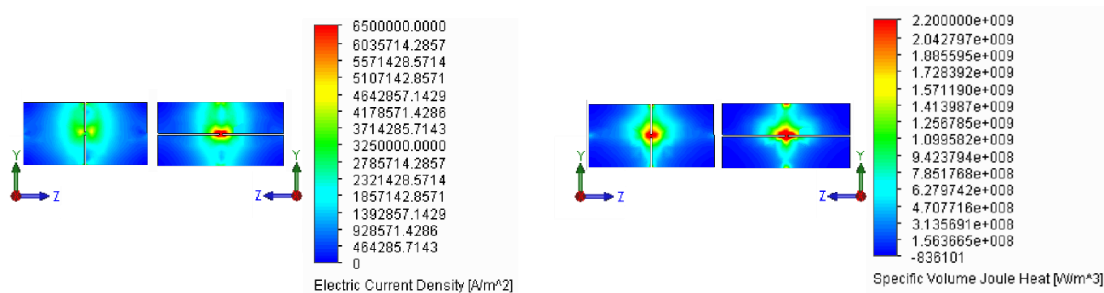


Figura 5.13 – Distribuição da densidade de corrente eléctrica, à esquerda, e aquecimento de Joule por unidade de volume, à direita, obtidas por CFD - FEA em ambas as placas intermédias, vistas da face de contacto com a fita.

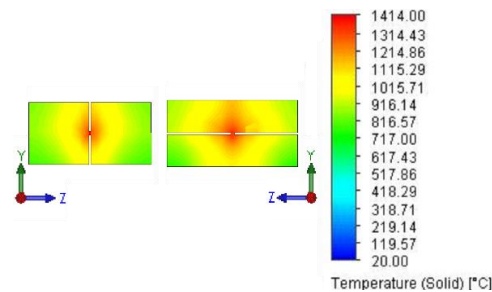


Figura 5.14 – Gráfico da vista de topo da distribuição de temperatura nos elementos de silício do núcleo do processo EZ-Ribbon, à esquerda, e em ambas placas intermédias, à direita, vistas da face de contacto com a fita.

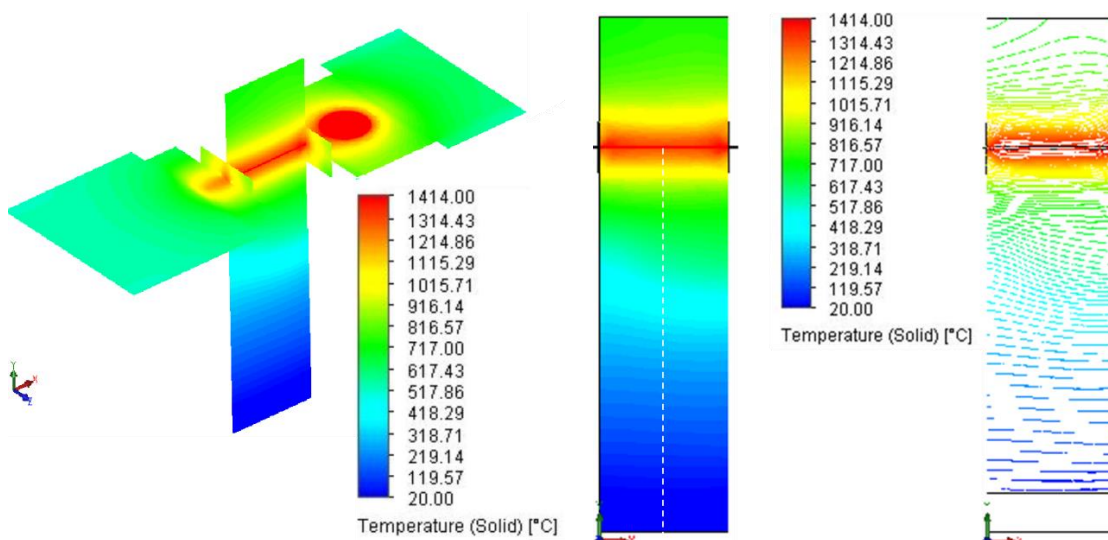


Figura 5.15 Distribuição de temperatura nos elementos de silício do núcleo do processo EZ-Ribbon, à esquerda (vista isométrica), e apenas na fita, à direita, na forma de gráfico de contornos e de linhas isotérmicas (vista de topo).

Na análise da distribuição de temperatura ao longo da fita, foca-se sobretudo o gradiente térmico na direcção do crescimento cristalino da região abaixo da zona fundida ( $y=0$ ). O perfil da Figura 5.16 corresponde à linha tracejada do gráfico de distribuição da temperatura na fita de silício da Figura 5.15, apresenta-se bastante diferente do considerado ideal, anteriormente identificado na Figura 3.4, contrariando as condições consideradas óptimas para um crescimento cristalino de fitas de silício. Nos primeiros 10 mm, o perfil revela a assinatura da convolução dos vários mecanismos de transferência de energia dominada pelos de ganho térmico. Recordando o perfil simulado para absorção radiativa da energia proveniente do sistema de concentração óptica, da Figura 5.8, verifica-se que, ainda que estreita na zona de intensidade máxima, a amplitude espacial da

distribuição da energia radiativa tem uma influência determinante na distribuição de corrente eléctrica na região adjacente à zona fundida, impedindo o estabelecimento de um perfil linear. O efeito de concentração de corrente eléctrica detectado nos pontos de perda de contacto com as placas intermédias contribuem também para o alargamento da região mais quente, sendo que o seu efeito será maior com a proximidade aos bordos da fita. Adicionalmente, constata-se que os elementos de arrefecimento passivo não promovem, junto à zona fundida, uma influência determinante na extracção de calor. Já a partir dos 10 mm, cota de início do *fork*, o seu impacto na atenuação do gradiente térmico torna-se mais evidente.

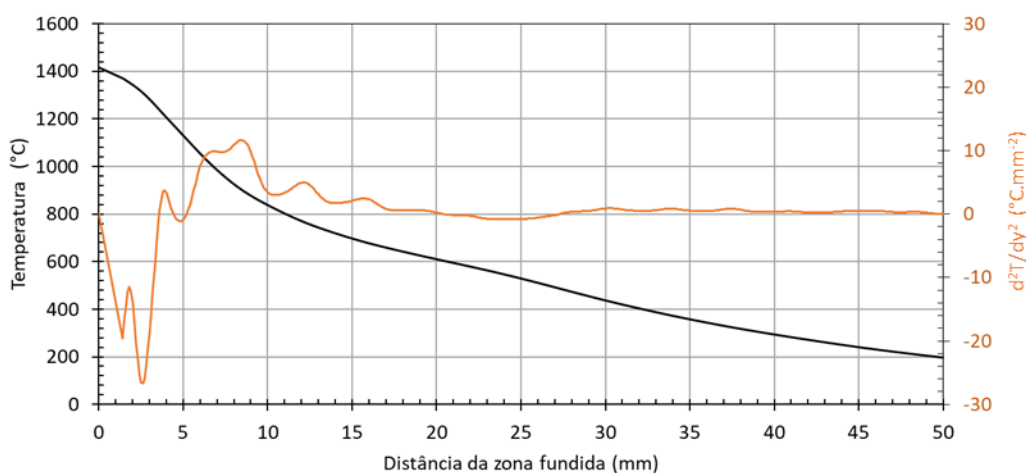


Figura 5.16 – Perfil de temperatura corresponde à linha tracejada do gráfico de distribuição da temperatura na fita de silício da Figura 5.15 e respectiva segunda derivada da temperatura ao longo do comprimento<sup>1</sup>.

A análise de  $d^2T/dy^2$  (Figura 5.16), como critério de previsão da qualidade cristalina em técnicas de cristalização, mostra a ocorrência de magnitudes consideravelmente elevadas na região adjacente à zona fundida, que vão diminuindo até se aproximarem de zero, após os 20 mm. Uma vez que a transição entre o regime plástico e elástico ocorre na gama de temperaturas (800°C - 600°C) compreendidas sensivelmente entre os ( $y=$ ) 12 mm e ( $y=$ ) 20 mm do perfil, verifica-se que as amostras são sujeitas a elevadas tensões potencialmente geradoras de deformações plásticas, como deslocações, e até de escoamento plástico e/ou ruptura, no limiar da transição de regime. O maior valor de  $d^2T/dy^2$ , -27 $^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-2}$ , ocorre nos 3 mm mais próximos da zona fundida, na gama de temperaturas tipicamente propícias à criação e multiplicação de deslocações [80]. Este valor, ainda

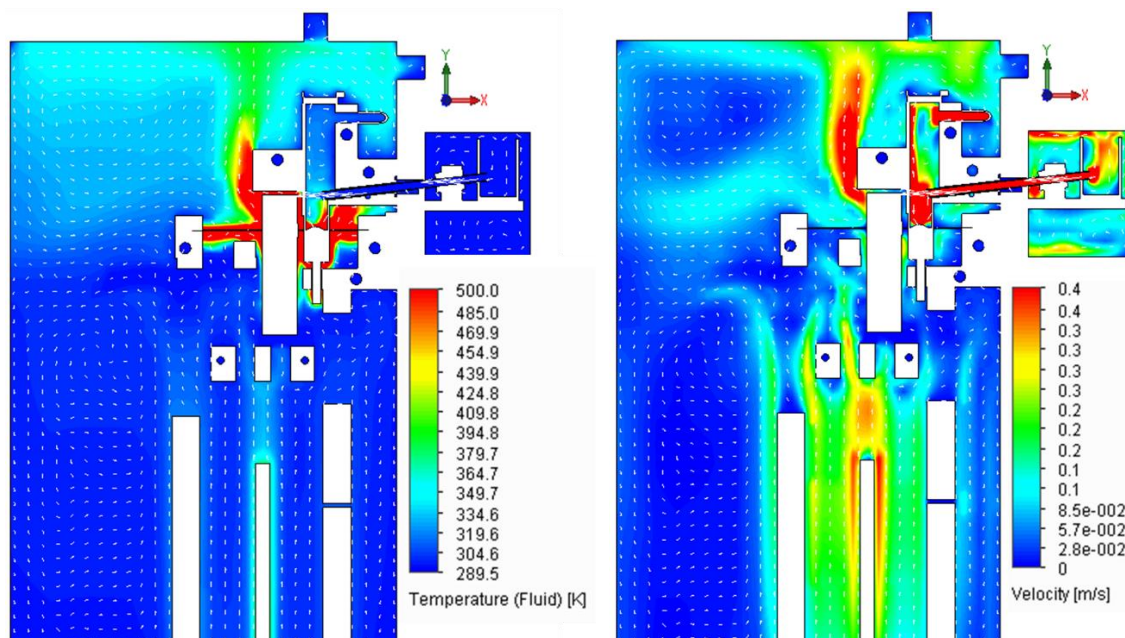
<sup>1</sup> O comprimento da fita de silício encontra-se representado no semi-eixo positivo das abcissas por conveniência.

que inferior, é comparável ao registado na técnica de cristalização ZMR ( $37^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-2}$ ) [78], que recorre a um sistema de concentração óptica semelhante ao utilizado. Este resultado parece ser coerente com o obtido em amostras, também de *mc*-Si com  $240\text{ }\mu\text{m}$  de espessura, provenientes do processamento ZMR, que revelaram uma densidade de contagens de deslocações na ordem de  $10^5\text{ cm}^{-2}$ , a mesma obtida pela técnica de crescimento de fitas de silício multicristalino EFG. Contudo, a principal causa de falha do sistema EZ-Ribbon prende-se com a quebra precoce da fita, geralmente a  $10\text{ -}15\text{ mm}$  da zona fundida. Neste contexto, a persistência de valores não nulos da  $d^2T/dy^2$ , em locais com temperaturas no limiar do fim banda de temperaturas prováveis para a transição para regime elástico, podem justificar a criação de tensões térmicas que relaxam com energia de escoamento suficiente para promover a ruptura da rede cristalina. Ainda quanto à distribuição de temperaturas na fita (Figura 5.15), importa referir a falta de paralelismo entre as linhas isotérmicas, abaixo da zona fundida, que revelam uma assimetria relativamente ao eixo longitudinal, que se atribui a falta de simetria do próprio sistema em torno da fita, nomeadamente a influência do reservatório térmico de grânulos de silício abaixo do eléctrodo do “lago” que contribuirá para um arrefecimento menos acentuado no lado direito da fita. A assimetria da distribuição térmica trona-se expressiva para valores de temperatura inferiores a cerca de  $900^{\circ}\text{C}$ , antes de alcançar a temperatura de  $T_{\text{FD}}$ , pelo que não representa uma perturbação à criação e estabilização da zona fundida eléctrica mas poderá justificar rupturas do material, já na fase elástica.

O gradiente térmico obtido por simulação revelou também que a elevada frequência de colapsos da zona fundida, verificada experimentalmente nos ensaios de crescimento da fita, não deverá estar correlacionada com a incompatibilidade das velocidades de crescimento testadas e a velocidade de cristalização da fita. Apesar de bastante inferior aos  $-100^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$  verificados no processo EFG, e  $-60^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$  no ZMR [47][78], o valor inicial do gradiente de temperatura obtido para os primeiros  $3\text{ mm}$  após a zona fundida, foi de  $-36,6^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$ , que deverá assegurar a extracção do calor latente até velocidades de crescimento de  $12\text{ mm}.\text{min}^{-1}$  (calculada através da eq.(3.13)) , considerando  $H=4200\text{ J}.\text{cm}^{-3}$ , e  $K=0.23\text{ W}.\text{cm}^{-1}$  [63]). Experimentalmente foram testadas velocidades inferiores a  $10\text{ mm}.\text{min}^{-1}$  pelo que se afasta a possibilidade das falhas por colapso da zona fundida estarem associadas ao alargamento da zona até tensões superficiais limite devido a velocidades de crescimento desadequadas.

## Convecção interna

A simulação CFD-FEA permitiu também avaliar o provável comportamento convectivo da atmosfera interior da câmara do forno EZ-Ribbon nas condições termodinâmicas do estabelecimento da zona fundida eléctrica que ocorrem no início do processo de crescimento. É possível verificar, observando os gráficos de temperatura e velocidade do gás representados na Figura 5.17, que apesar da energia transmitida por convecção, o considerável volume, renovação constante da atmosfera e o arrefecimento activo das paredes e restantes componentes de alumínio, permitem manter a temperatura interna da câmara na maioria do seu volume abaixo do 20°C. Por outro lado, junto ao núcleo, em redor dos elementos de silício, a temperatura do gás é superior a 200°C, criando-se plumas convectivas de sentido ascendente com módulos de velocidade que ultrapassam os  $0.4 \text{ m.s}^{-1}$ . Juntamente com as expectáveis perdas radiativas para a envolvente, aqui não exploradas de forma exaustiva, as significativas perdas convectivas estão intimamente ligadas à desproporcionalidade volumétrica e de área de superfície entre o interior da câmara do forno EZ-Ribbon e a fita de silício. A existência destas plumas é confirmada pela geometria típica de depósitos de óxidos de silício observada experimentalmente nas superfícies frias do forno.





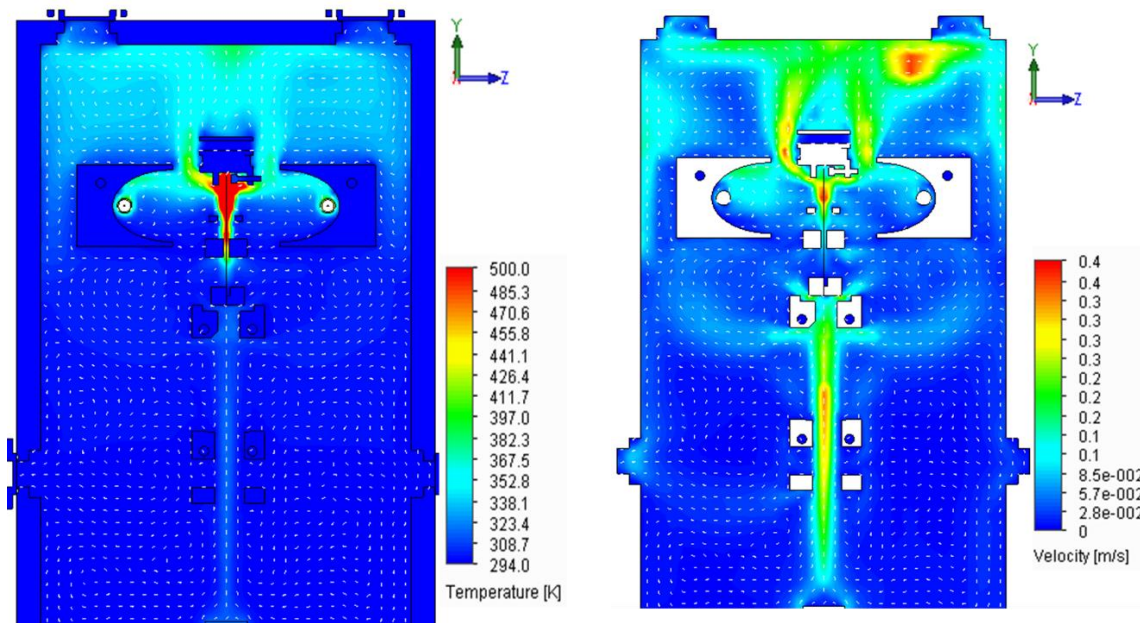


Figura 5.17 – Gráficos da distribuição de temperatura (à esquerda) e módulo de velocidade do gás (à direita) no interior da câmara do Forne EZ-Ribbon. Cortes do forno EZ-Ribbon no plano central (em cima) e transversal médio (em baixo) da amostra.

## 5.2 Optimização por simulação termodinâmica

Com vista a redução de tensões criadas pelo processamento térmico foram testadas computacionalmente modificações ao sistema EZ-Ribbon, particularmente quanto ao mecanismo de ganho radiativo na estimulação da criação da zona fundida eléctrica e controlo do gradiente térmico da fita. Tendo como principal objectivo a redução de  $d^2T/dy^2$  ao longo do perfil longitudinal da amostra, introduzem-se aqui dois modelos desenvolvidos tendo em conta a sua adaptabilidade ao sistema real e que foram efectivamente testados experimentalmente, como exposto no capítulo seguinte. Em ambos os casos, assumiu-se a possibilidade de estimular a formação do capilar fundido localmente, com uma potência bem definida e sem que ocorra aquecimento radiativo dos restantes componentes de silício. Experimentalmente recorreu-se à tecnologia de varrimento *laser* para o efeito.

Os modelos computacionais, à semelhança do apresentado anteriormente, foram parametrizados a nível de características dos materiais e condições fronteira semelhantes às da implementação experimental do sistema. Contudo nestas, recorreu-se a uma representação diferente da zona fundida, que provou ser viável segundo os resultados obtidos. Em vez de volume de silício líquido com dimensão aproximada ao capilar fundido, impuseram-se duas superfícies, também parametrizadas como silício líquido, dispostas diametralmente na zona de estabelecimento da zona fundida (Figura 5.18 – I.). Considerou-se que este método representa de forma mais realista o fenómeno de criação do capilar fundido electricamente, uma vez que a não imposição de um volume líquido de geometria fixa permitiu avaliar a capacidade da simulação convergir com maior liberdade no cálculo da geometria da zona fundida, e assim, representar o efeito de retro alimentação positivo responsável pela concentração da corrente eléctrica na zona de fusão.

A diferença entre as duas configurações que aqui se abordam, expressa na Figura 5.18, consiste no controlo activo do gradiente térmico ao longo do comprimento da fita após a zona fundida.

Na primeira (Figura 5.18 – I.), denominado método de irradiação linear, pretende-se representar o momento após a estimulação da zona fundida eléctrica através de irradiação linear de elevada precisão, que após o estabelecimento da zona é extinta uma vez que o ganho térmico por troca radiativa é relativamente baixo devido às suas propriedades ópticas (secção 6.1.5), nomeadamente a sua baixa emissividade.

Na segunda, denominado método de gradiente induzido, procurou-se representar um varrimento *laser* imposto à fita de silício como mecanismo de controlo activo do gradiente de arrefecimento da região de cristalização. Na ausência de objectos configuráveis no módulo de *ray-tracing* da plataforma de simulação adequados ao propósito, impôs-se um conjunto de faixas numa das superfícies silício (Figura 5.18 – II.), cada uma com 1 mm de largura e 25 mm de comprimento, espaçadas progressivamente por  $0.5n$  mm ( $n$ -número da faixa, com  $n = 0, 1, 2, \dots, 7$ ), sendo que a primeira foi centrada com a zona fundida eléctrica e a última termina a 14.5 mm abaixo desta. Estas faixas foram parametrizadas como sendo fontes de potência radiativa com um total de 100W, distribuídos equalitariamente, como aproximação à resposta de um varrimento de elevada frequência de um *laser* com um diâmetro de *spot* de 1 mm..



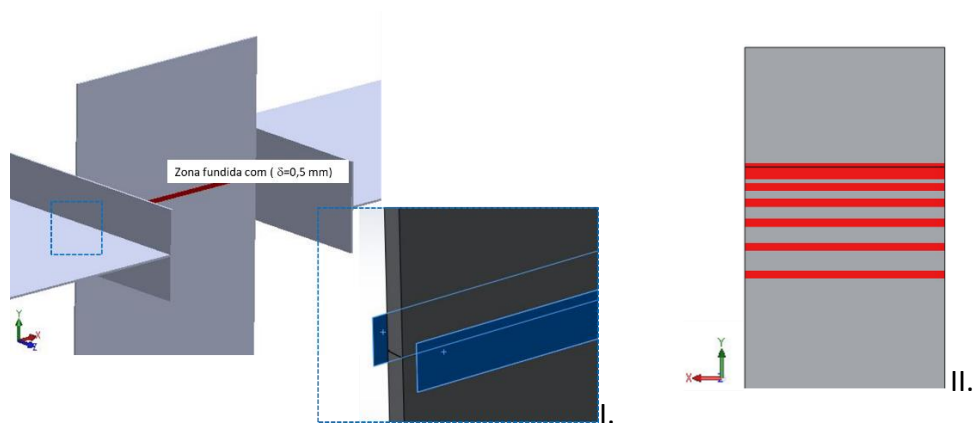


Figura 5.18 – Diagramas alusivos às metodologias de representação da zona fundida na fita de silício e controlo activo do gradiente de arrefecimento, adoptadas nas simulações CFD-FEA.

Em ambas as metodologias introduziram-se também algumas alterações à geometria do forno com vista à representação das alterações previstas aquando do projecto das adaptações necessárias à alteração das fontes radiativas do sistema, e outras resultantes da interpretação dos resultados obtidos nas simulações com a configuração anterior e experimentação. Estas (Figura 5.19), no geral, não afectam significativamente o comportamento termodinâmico do forno EZ-Ribbon. Contudo, outras, como a remoção da representação do sistema de concentração óptica, alteração da geometria do eléctrodo móvel e consequente aumento da área do tabuleiro (embora conservando a espessura), podem influenciar tanto ao nível da convecção em torno da amostra como ao nível das perdas radiativas. Particularmente, a eliminação do suporte superior da fita de silício, motivada pela simplificação introduzida no sistema face à redução do comprimento da região da fita de silício acima da zona fundida, de 25 mm para 15 mm que fez com que deixasse de ser necessário a sua existência para garantir o suporte mecânico da fita entre as placas intermédias, influenciará decerto as perdas de energia por condução. Porém, a zona fundida funciona como elemento de descontinuidade à condução térmica ao longo da fita, pelo que a distribuição térmica no sentido do crescimento cristalino não é afectada pelos gradientes estabelecidos da parte superior da amostra. Também se removeu o elemento de arrefecimento passivo, *fork*, com o objectivo de apoiar a linearização do gradiente térmico com base nos resultados anteriores.

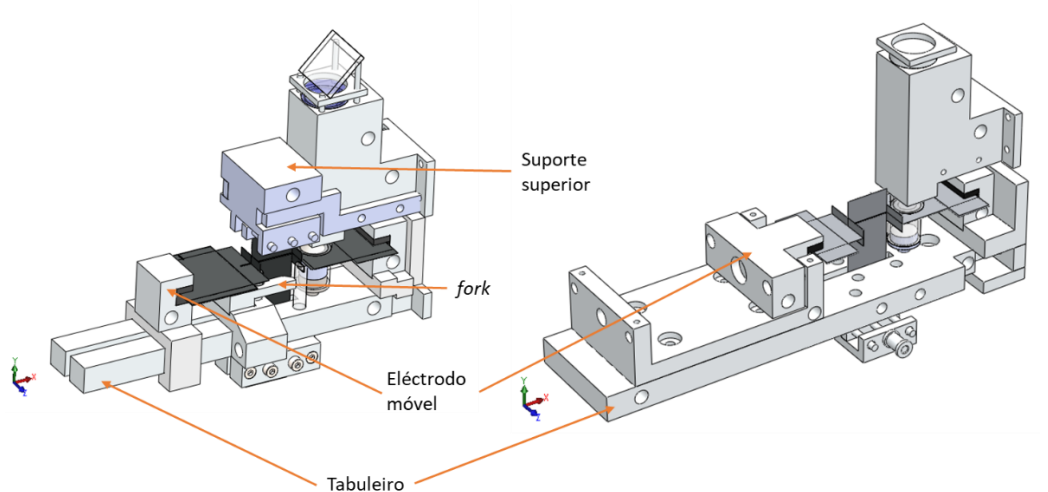


Figura 5.19 – Comparação entre configurações do núcleo do forno EZ-Ribbon, testadas em simulação CFD-FEA e experimentalmente.

## Resultados

A diferença da distribuição de temperatura entre os dois métodos testados e o anterior, cinge-se à fita, uma vez que nos restantes elementos de silício o comportamento térmico é muito semelhante (Figura 5.15 e Figura 5.20).

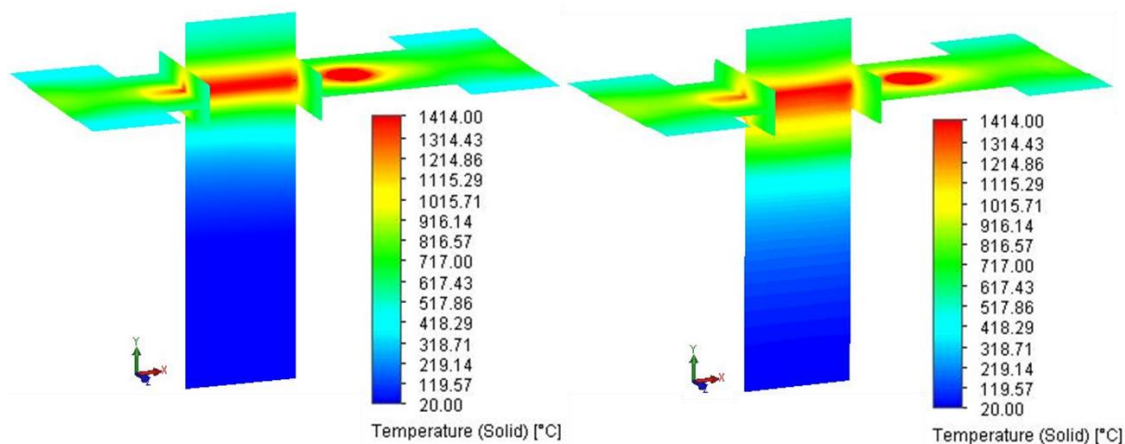


Figura 5.20 – Distribuição de temperatura nos elementos de silício do núcleo do processo EZ-Ribbon referentes aos métodos de irradiação linear, à esquerda, gradiente induzido, à direita.

Fundamentalmente, a principal diferença observada refere-se à forma como a corrente eléctrica se concentra na região da zona fundida (Figura 5.21). No primeiro método, a ausência de ganhos térmicos em torno da zona fundida permite a concentração das linhas de corrente eléctrica de forma bastante linear, ainda que se verifiquem lóbulos de maior intensidade junto aos pontos de contacto

entre a fita, placas intermédia e eléctrodos, onde a resistência de contacto é significativa. A maior concentração da densidade de corrente eléctrica manifesta-se também no aumento da sua magnitude ao longo da zona fundida e, consequentemente, no aumento da potência do aquecimento de Joule (Tabela 5.2) que, na prática, actua como mecanismo de compensação à ausência de outros mecanismos de aquecimento.

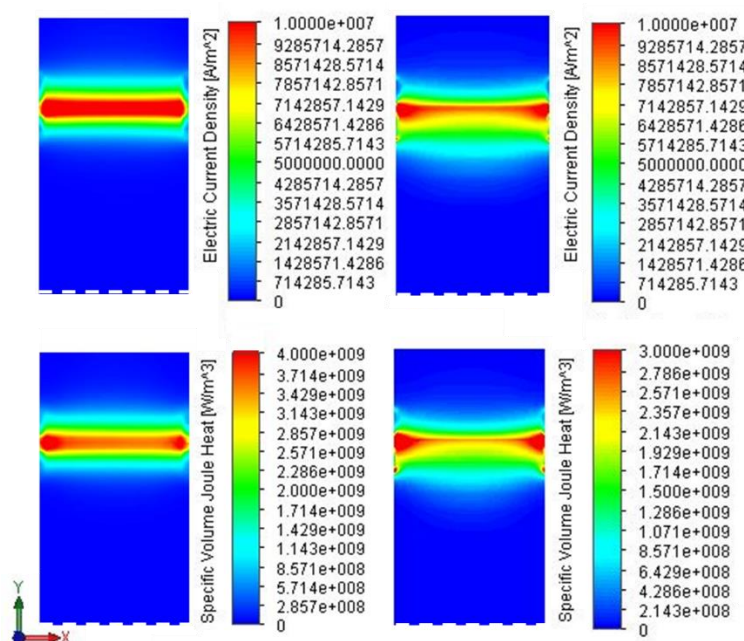


Figura 5.21 – Distribuição da densidade de corrente eléctrica, em cima, e aquecimento de Joule por unidade de volume, em baixo, obtidas por simulação CFD - FEA. Os gráficos referem-se aos métodos de irradiação linear e gradiente induzido, à esquerda e à direita, respectivamente.

Na simulação relativa à indução do gradiente, verifica-se um maior espalhamento da corrente eléctrica, nomeadamente ao longo da região sujeita ao aquecimento abaixo da zona fundida, tal como se observou anteriormente com o sistema de concentração óptica, em ambos os sentidos. Tal paralelismo verifica-se também quanto à ocorrência de picos de densidade de corrente eléctrica nos pontos de perda de contacto com as placas intermédias, deixando prever a potencial ocorrência de fusão da fita com estes elementos, dando origem às referidas pontes sólidas. Em termos de valores máximos para densidade de corrente e aquecimento de Joule verificados ao longo da zona fundida (Tabela 5.2), esta metodologia coloca-se entre as outras duas testadas, sendo que em termos absolutos necessitou de menor potência eléctrica, mostrando-se mais eficiente nesse sentido.

Tabela 5.2 – Resumo dos parâmetros relativos às fontes de potência envolvidas na criação e manutenção da zona fundida eléctrica obtidos por simulação CFD-FEA para três configurações testadas.

	Concentração elíptica	Irradiação linear	Gradiente induzido
I (A) aplicada	17	17	17
U (V)	31	28.16	26.93
$P_{el\acute{e}ct}$ (W)	527	478.72	457.81
$J_{m\acute{a}x}$ (A.m <sup>-2</sup> ) ao centro da EMZ	$6.36 \times 10^6$	$1.11 \times 10^7$	$8.92 \times 10^6$
$\dot{Q}_{Jm\acute{a}x}$ (W.m <sup>-3</sup> ) ao centro da EMZ	$1.77 \times 10^9$	$3.53 \times 10^9$	$2.38 \times 10^9$
$\dot{Q}_J$ (W) na fita	120.6	133.6	118.6

A nível da análise comparativa dos perfis longitudinais de temperatura no sentido do arrefecimento, expostos na Figura 5.22, e respectivas segundas derivadas da temperatura ao longo dos primeiros 50 mm da fita, na Figura 5.23, releva-se a importância da remoção do elemento de arrefecimento passivo, “fork”, associado ao comportamento inflexivo do perfil da configuração com aquecimento via focagem elíptica, na região dos (y=) 10 mm, que não se verifica nos restantes perfis de temperatura.

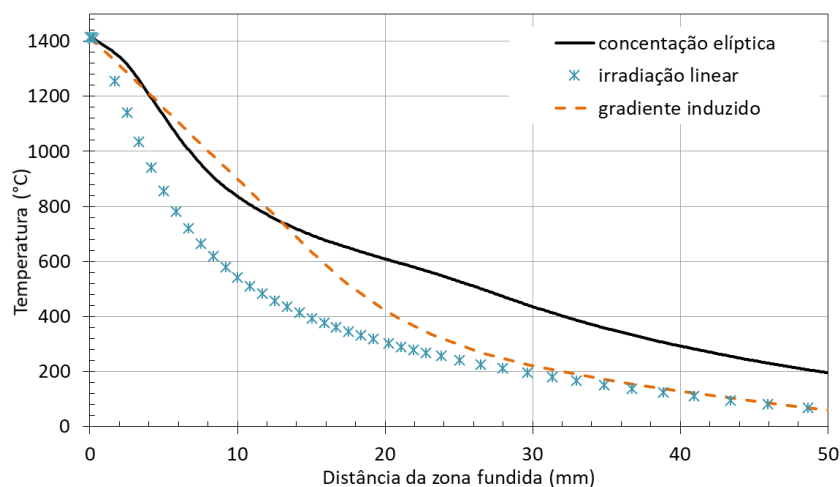


Figura 5.22 – Perfis longitudinais de temperatura no sentido do arrefecimento, obtidos por simulação CFD-FEA para três configurações testadas.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> O comprimento da fita de silício encontra-se representado no semi-eixo positivo das abcissas por conveniência.

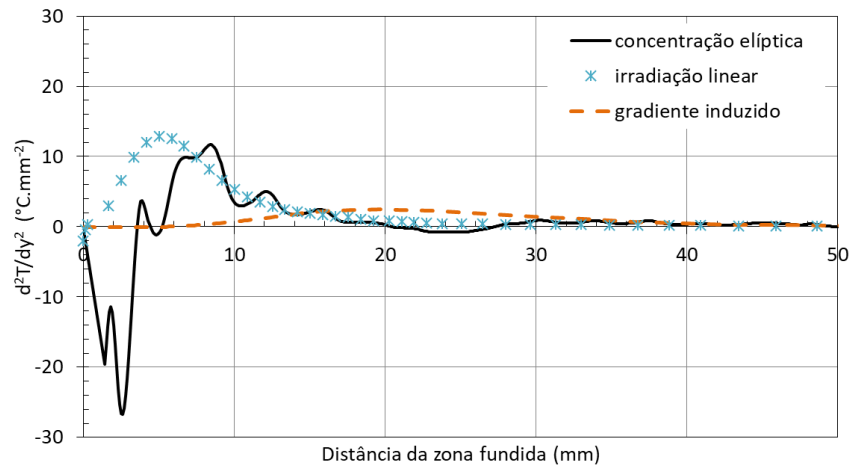


Figura 5.23 – Perfis da segunda derivada da temperatura ao longo do perfil longitudinal da fita de silício, obtidos por simulação CFD-FEA para três configurações testadas.<sup>3</sup>

Na metodologia de irradiação linear, o perfil térmico corresponde a um gradiente típico de um arrefecimento promovido por perdas essencialmente condutivas e convectivas [47], manifestando valores máximos de  $|d^2T/dy^2|$  com cerca de metade da magnitude dos registados na configuração anterior, ainda que na região de transição para o regime plástico. Este gradiente caracteriza-se também pelo declive acentuado nos 5 mm adjacentes à zona fundida, de cerca de  $115^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$ , o que permitiria acelerar o crescimento cristalino até  $38 \text{ mm}.\text{min}^{-1}$  tendo em conta as necessidades de extracção do calor latente da região fundida.

A metodologia de controlo do gradiente de arrefecimento revelou um perfil muito próximo do linear até aos ( $y=$ ) 20 mm, com valores de  $|d^2T/dy^2|$  significativamente baixos ao longo do domínio longitudinal em análise. Neste caso, o gradiente em regime linear estende-se para além da transição da fase plástica do material ( $y= 16 \text{ mm}$ ,  $T < 600^{\circ}\text{C}$ ), com um declive cerca de  $-51^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$ , que idealmente proporcionaria um crescimento sustentado a uma taxa de crescimento de  $17 \text{ mm}.\text{min}^{-1}$ .

<sup>3</sup> O comprimento da fita de silício encontra-se representado no semi-eixo positivo das abcissas por conveniência.

## 6 Monitorização e controlo térmico

A baixa taxa de sucesso experimental da configuração do forno EZ-Ribbon até aqui abordada que se manifestou através das frequentes quebras da fita silício e das dificuldades de manutenção da zona fundida eléctrica motivaram a reconfiguração do sistema com o objectivo geral de melhorar o controlo térmico do processo através da introdução de novas metodologias de monitorização de temperatura e de controlo térmico (Figura 6.1). Para a monitorização da temperatura recorreu-se à tecnologia de imagiologia térmica por radiometria, através da introdução de uma câmara de microbolómetros de silício, permitindo a aquisição em tempo real da distribuição térmica na fita de silício sem contacto com esta. No âmbito da estimulação radiativa localmente controlada da zona fundida eléctrica e da manipulação de gradientes térmicos na fita de silício, optou-se por substituir o sistema de concentração óptica de lâmpadas de halogénio por tecnologia *laser* com o objectivo de reproduzir as metodologias exploradas nas simulações computacionais termodinâmicas, com vista à possibilidade de realizar um controlo activo e local do aquecimento da fita, controlando os ganhos térmicos radiativos, procurando assim minimizar a intensidade de tensões mecânicas durante o processamento.

Neste capítulo abordam-se os fundamentos da imagiologia térmica, especificamente focados na medição de temperatura em substratos de silício, visto o seu entendimento ser crucial para a validação da técnica; descrevem-se igualmente as principais alterações ao sistema que permitiram o controlo efectivo de gradientes térmicos e discutem-se os resultados obtidos.

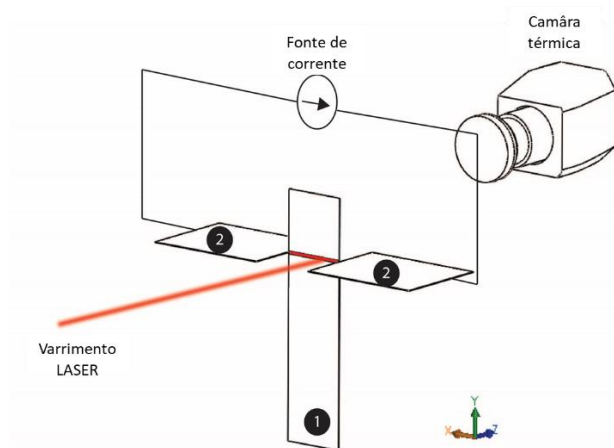


Figura 6.1 – Diagrama conceptual do princípio de estimulação da zona fundida eléctrica por varrimento *laser*. (1 – fita de silício; 2 – eléctrodos de silício)

## 6.1 Imagiologia Térmica

A medição local e quantitativamente fiável da temperatura em fornos de cristalização é complexa, quer devido às geometrias dos sistemas, quer devido à própria complexidade dos processos do ponto de vista da estanquicidade exigida na manutenção das atmosferas quimicamente controladas, a presenças de temperaturas elevadas e, neste caso específico, a presença de potenciais eléctricos significativos. Tecnologias de termometria por contacto, como o termopar, ou ópticas, usando sensores de infra-vermelho por fibra óptica, não permitem obter simultaneamente informação com resolução espacial e temporal suficiente para se aferirem distribuições térmicas no plano e no espaço ou até mesmo gradientes lineares.

O controlo de temperatura utilizado até então no desenvolvimento da técnica *EZ-Ribbon* fora feito apenas com recurso a termopares aplicados localmente, fixados através de colas cerâmicas ou apenas por pressão. As temperaturas registadas com este método de medida são afectadas de imprecisões significativas já que o método de medida introduz:

- i. Uma nova contribuição para as trocas de energia da amostra com o meio envolvente directamente por condução térmica através da extremidade da junção do termopar no

ponto de contacto com a superfície (quando aplicada por pressão) ou pela superfície coberta pelo material fixante corresponde;

- ii. Uma alteração significativa das trocas de calor da amostra com o ambiente circundante no interior do forno, tipicamente caracterizadas por elevados coeficientes convectivos assim como trocas radiativas características entre corpos com elevadas diferenças de temperatura.

No presente trabalho, optou-se portanto, por utilizar uma técnica sem contacto, a imagiologia por radiometria de infravermelhos, através de um sensor matriz de microbolómetros de plano focal.

Neste capítulo apresenta-se de forma exaustiva a técnica utilizada uma vez que a sua compreensão é relevante para a interpretação dos resultados. Pretende-se igualmente sustentar a sua própria validação uma vez que este tipo de técnica ainda não é habitualmente utilizada na indústria.

### 6.1.1 Quantidades radiométricas

Em imagiologia térmica, a radiação térmica emitida por um objecto é recebida por um detector especificamente calibrado que gera um sinal passível de ser medido e correlacionado com a temperatura do objecto. A radiometria mostra, de forma generalizada, como medir a radiação trocada entre duas superfícies. Nesta secção é feito um breve levantamento das quantidades radiométricas essenciais ao entendimento da técnica termográfica utilizada, assim como das equações que governam as trocas de radiação entre um corpo a determinada temperatura e uma superfície detectora.

#### Fluxo radiante

Considere-se, um elemento de uma superfície,  $dA$ , emissor de radiação térmica na direcção do detector segundo um determinado ângulo sólido. A potência da radiação electromagnética emitida pelo elemento de superfície e recebida no hemisfério que a circunda denomina-se fluxo radiante,  $\Phi$  (W).



### Excitância e Irradiância

Relacionando o fluxo radiante emitido com o próprio elemento de área emissor obtém-se a excitância, ou, como mais vulgarmente denominada, emitância,  $M(W m^{-2})$ :

$$M = \frac{d\Phi}{dA} \quad (6.1)$$

No sentido inverso, à potência radiativa recebida num elemento de superfície chama-se irradiância  $E(W m^{-2})$ ,

$$E = \frac{d\Phi}{dA} \quad (6.2)$$

Contudo estas quantidades referem-se sempre à totalidade de energia radiativa emitida ou recebida por uma superfície, o que as torna inviáveis para caracterizar a medição através de um detector com determinada sensibilidade espectral e superfícies emissoras com diferentes emissividades espectrais. É por esta razão importante definir as quantidades representadas pela sua densidade espectral. Por exemplo, a emitância (ou excitância) espectral é definida pela razão entre a densidade espectral do fluxo radiante e o elemento de superfície emissora (Figura 6.2):

$$\Phi_\lambda = \frac{d\Phi}{d\lambda} \quad [W \mu m^{-1}] \quad (6.3)$$

$$M_\lambda = \frac{d\Phi_\lambda}{dA} \quad [W m^{-2} \mu m^{-1}] \quad (6.4)$$

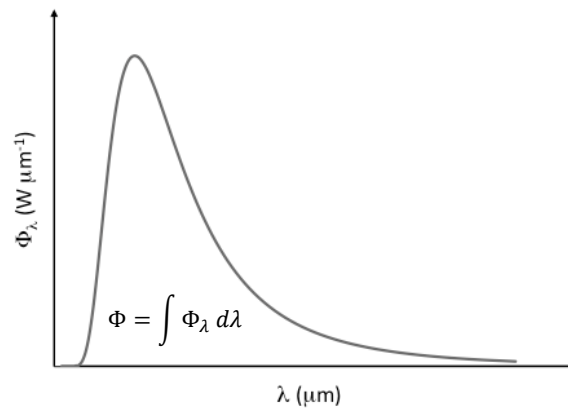


Figura 6.2 – Densidade espectral do fluxo radiante emitido por uma superfície. O fluxo radiante resulta da integração do  $\Phi_\lambda$  ao longo do espectro.

## Radiância

A limitação espacial de um detector exige o recurso à definição de ângulo sólido  $\omega(\text{sr})$  para que seja possível caracterizar a radiação emitida por um elemento de superfície ao longo de todo o seu hemisfério de propagação. Na Figura 6.3, representa-se o elemento de ângulo sólido, descrito como:

$$d\omega(\delta, \varphi) = \sin \delta \cdot d\delta \cdot d\varphi = \frac{dA_N}{r^2} \quad (6.5)$$

Em que  $\delta$  e  $\varphi$  correspondem, respectivamente, aos ângulos zenital e azimutal tendo o plano do elemento de área da superfície emissora como referência. O elemento de área  $dA_N$  assume-se como perpendicular à direcção que une o ponto emissor e o ponto receptor a uma distância  $r$ .

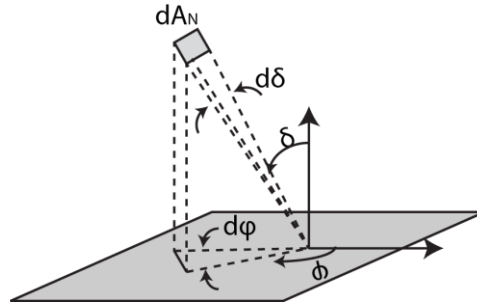


Figura 6.3 – Ângulo sólido.

O recurso ao ângulo sólido permite caracterizar quantitativamente a emissão de radiação numa dada direcção através da radiância,  $L$  ( $\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$ ).

$$L = \frac{d^2\Phi}{\cos\delta \, d\omega \, dA} \quad (6.6)$$

Esta é definida pelo fluxo radiante emitido por unidade de área projectada por unidade de ângulo sólido. Corresponde, portanto, à medida de potência radiativa de um elemento de superfície emissora que atravessa uma superfície normal a determinada direcção da emissão (Figura 6.4).

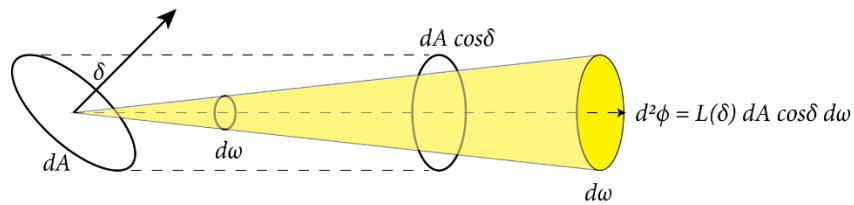


Figura 6.4 – Diagrama representativo do conceito de radiância.

A radiância é a quantidade radiométrica mais utilizada pois permite descrever superfícies emissoras, e, a partir dela, obter qualquer uma das outras unidades de potência. Tal como o fluxo radiante,

$$\Phi = \iint L(\delta) \cos\delta \, d\omega \, dA \quad (6.7)$$

e a excitância,

$$M = \int L(\delta) \cos\delta \, d\omega \quad (6.8)$$

### Intensidade

A intensidade radiante  $I(Wsr^{-1})$  corresponde por sua vez à quantidade de fluxo radiante emitido por unidade de ângulo sólido.

$$I = \frac{d\Phi}{d\omega} = L(\delta) \cos\delta \, dA \quad (6.9)$$

## 6.1.2 Troca de radiação entre dois corpos

A descrição da transferência de radiação entre dois corpos pode ser bastante simplificada quando utilizado o conceito de radiância. Considere-se dois elementos de superfície, arbitrariamente posicionados e orientados no espaço em relação um ao outro (Figura 6.5). A potência radiativa emitida pelo elemento de área  $dA_1$  que é interceptada pelo elemento de área  $dA_2$  pode ser descrita como

$$d^2\Phi = L(\delta_1) \cos\delta_1 \, dA_1 \, d\Omega_2 \quad (6.10)$$

em que  $L_1$  é a radiância emitida a partir de  $dA_1$ , e  $d\Omega_2$  é o ângulo sólido segundo o qual o elemento  $dA_2$  é visto pelo elemento emissor. Recorrendo ao elemento de ângulo sólido esta equação pode ser reescrita na forma da Lei Fundamental da Radiometria:

$$d^2\Phi = \frac{L(\delta_1) \cos\delta_1 \cos\delta_2}{r^2} \, dA_1 \, dA_2 \quad (6.11)$$

Mostra-se assim que a potência radiativa recebida em  $dA_2$  é inversamente proporcional ao quadrado da distância  $r$  à fonte, e depende da orientação estabelecida entre as duas superfícies.

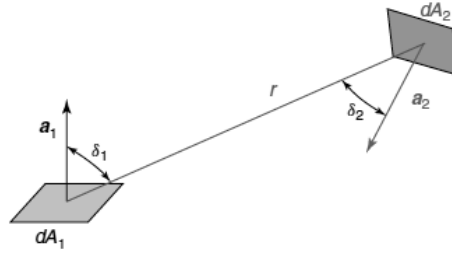


Figura 6.5 – Geometria de troca de radiativa entre dois elementos de área  $dA_1$  e  $dA_2$ .

### 6.1.3 Emissão de um corpo negro

Qualquer corpo cuja temperatura absoluta seja superior a 0K emitirá radiação térmica. Por definição, um corpo negro em equilíbrio térmico, sendo um emissor perfeito:

- absorve toda a radiação incidente, independentemente do comprimento de onda ou da sua direcção de proveniência;
- não transmite nem reflete radiação pelo que possui a capacidade de emitir mais energia do qualquer outro corpo à mesma temperatura;
- comporta-se como um radiador Lambertiano<sup>4</sup> relativamente à direcção da emissão radiativa.

Um corpo negro radia segundo um espectro contínuo característico que depende apenas da sua temperatura absoluta.

Segundo a Lei de Planck a emitância espectral de um corpo negro em equilíbrio térmico depende apenas da sua temperatura. Para um determinado intervalo espectral  $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ , a emitância é descrita por:

$$M_\lambda(T)d\lambda = \frac{2\pi}{\lambda^5} \frac{hc^2}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} d\lambda \quad (W \, m^{-3}) \quad (6.12)$$

<sup>4</sup> Superfície ou difusor Lambertiano – Neste tipo de superfície a radiância é independentemente do ângulo de emissão. Num radiador Lambertiano,  $M = \pi L$ .

onde  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}$  é a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz no vácuo,  $\lambda$  representa o comprimento de onda da radiação e  $T$  a temperatura absoluta do corpo negro, expressa em Kelvin. Por sua vez, assumindo o corpo negro como um objecto Lambertiano, o hemisfério de propagação radiativa é perfeitamente esférico e, conseqüentemente, a sua radiância espectral pode ser obtida a partir da emitância:

$$L_{\lambda}(T) = \frac{M_{\lambda}(T)}{\pi} \quad (6.13)$$

Para materiais reais a radiância é sempre menor comparativamente à de um corpo negro o que se traduz pelo facto de a sua emissividade espectral  $\epsilon_{\lambda}$ , que caracteriza, entre outras propriedades discutidas no ponto 6.1.5, a superfície emissora, ser sempre inferior à unidade. Deste modo, tratando-se de superfícies reais, a definição de radiância e todas as quantidades que dela advém devem contemplar a emissividade, como coeficiente de correcção relativamente ao corpo negro ideal:

$$L_{\lambda}(T) = \frac{\epsilon_{\lambda} M_{\lambda}(T)}{\pi} \quad (6.14)$$

Na

Figura 6.6, encontram-se representados alguns espectros característicos de um corpo negro para várias temperaturas.

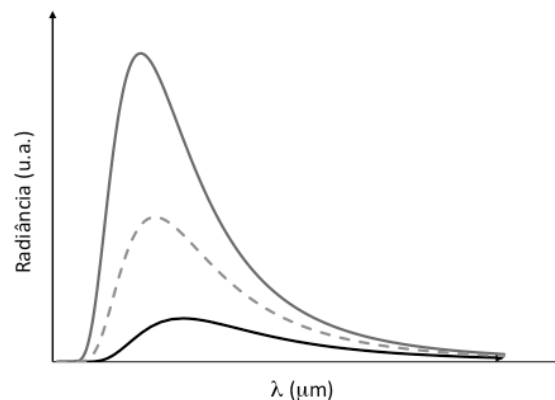


Figura 6.6 – Radiância espectral de um corpo negro para três temperaturas diferentes (  $T(\text{linha preta}) < T(\text{linha tracejado}) < T(\text{linha cinza})$  ).

O valor máximo de emitância, para o qual

$$\frac{dM_{\lambda}(T)}{d\lambda} = 0 \quad (6.15)$$

ocorre para um comprimento de onda específico para cada valor de temperatura absoluta. Segundo a Lei do deslocamento de Wien<sup>5</sup>, este corresponde a:

$$\lambda_{m\acute{a}x} = 2897.8 \frac{1}{T} \quad (\mu m) \quad (6.16)$$

O valor total da emitância de um corpo emissor pode obter-se por integração da potência de emissão espectral ao longo de todo o espectro radiativo. Para um corpo negro esta integração pode ser simplesmente representada pela seguinte dependência da temperatura:

$$F_{BB}(T) = \int_0^{\infty} M_{\lambda}(T) d\lambda = \sigma T^4 \quad (6.17)$$

, em que  $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} [Wm^{-2}K^{-4}]$  é a constante de Stefan-Boltzman.

Em radiometria, as intensidades radiativas são medidas através de sensores. Estas medições são influenciadas pela sensibilidade espectral do sensor específico utilizado, pelas condições de medida, na medida em que podem limitar a detecção em termos de intervalo espectral, como por exemplo pode acontecer no caso de a medição ser efectuada através de uma janela, e ainda pelo facto de a emissão do corpo radiante não contemplar todo o espectro. Neste contexto, pode-se exprimir determinada emitância espectral através de uma fracção da função expressa na eq.(6.17), relativamente ao intervalo de emissão espectral:

$$F_{(0 \rightarrow \lambda)} = \frac{\int_0^{\lambda} M_{\lambda}(T) d\lambda}{\int_0^{\infty} M_{\lambda}(T) d\lambda} \quad (6.18)$$

---

<sup>5</sup> A lei de Wien obtém-se directamente a partir da Lei da Radiação de Planck no limite dos pequenos comprimentos de onda ( $e^{hc/\lambda kT} \gg 1$ ).

### 6.1.4 Troca radiativa entre um corpo negro e um detector

Em imagiologia, o fluxo radiante proveniente do objecto emissor é tipicamente focada num detector de modo a criar uma imagem. Como tal, um sistema de imagiologia óptica radiativa pode ser descrito genericamente como uma lente, de distância focal  $f$  e de diâmetro  $D$ , que foca a radiação emitida por um corpo, com uma emitância espectral  $M_\lambda$  num detector plano, que transformará a irradiância  $E_\lambda$  colectada num sinal mensurável (Figura 6.7). Recorrendo à equação (6.10), é possível integrar o fluxo radiativo que será focado no elemento do detector  $A_d$  ao longo de toda a superfície da lente, considerando que não existem perdas por reflexão ou absorção na lente. Desta integração e do teorema da relação de senos de Abbe [101] resulta que:

$$\Phi_{\lambda,o \rightarrow d} = M_\lambda(T) A_d \sin^2 \theta_i \quad (6.19)$$

$$E_\lambda = M_\lambda(T) \sin^2 \theta_i \quad (6.20)$$

Onde  $\theta_i$  (Figura 6.7) corresponde ao ângulo entre o perímetro da lente e a normal ao elemento de área do detector. A medição da temperatura do corpo negro através da sua emitância fica apenas dependente da medição da sua irradiância no detector e do conhecimento da geometria óptica do sistema de imagem.

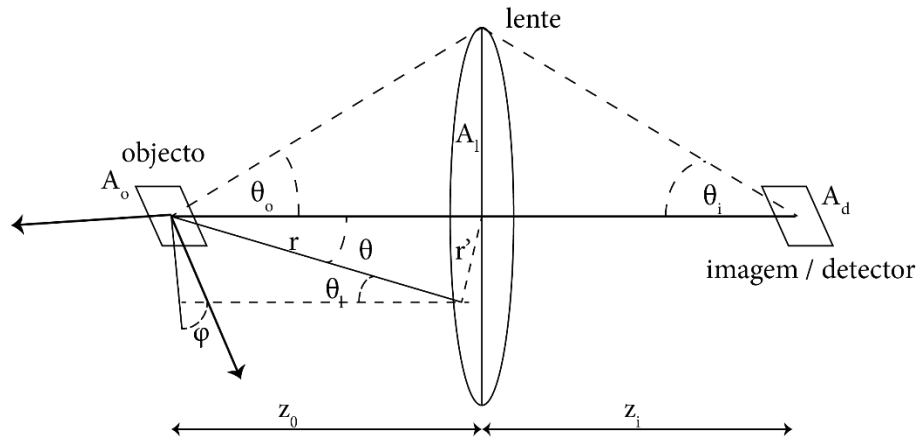


Figura 6.7 – Diagrama do sistema de imagiologia com lente.

Como parâmetros importantes a conhecer na óptica aplicada, relevam-se o número F (ou F/#) (6.22) e a abertura numérica (6.21) [102],

$$NA \equiv \sin \theta_i \quad (6.21)$$

$$F/\# \equiv \frac{1}{2NA} = \frac{1}{2 \sin \theta_i} \quad (6.22)$$

os quais permitem determinar a irradiância recebida em cada elemento do detector quando introduzidos na eq.(6.20),

$$E_\lambda = \frac{M_\lambda(T)}{4F^2} \quad (6.23)$$

Para um qualquer sistema óptico de imagem a determinação de F/# pode ser simplificada caso se possa considerar que o objecto está a uma distância da lente suficiente grande para que  $z_o = f$  (Figura 6.7) e a distância focal for muito superior ao diâmetro da lente , vindo então:

$$F = \frac{1}{D} \sqrt{\frac{D^2}{4} + f^2} \simeq \frac{f}{D} \quad (6.24)$$

### 6.1.5 Emissividade do silício

O conhecimento da emissividade dos materiais é determinante em termometria radiativa e, em geral, na caracterização do processo de transferência de energia por radiação. A emissividade,  $\varepsilon$ , pode ser genericamente definida como o quociente entre a radiância de um determinado objecto e a que seria emitida por um corpo negro em equilíbrio térmico à mesma temperatura. A sua determinação não é elementar uma vez que, para cada material, este parâmetro não só depende da região espectral radiativa em análise e da temperatura, como também depende de outras características como, por exemplo, a própria morfologia das [103] [104], ou a concentração de impurezas no material [105].

No caso do silício, a emissividade espectral na região dos infravermelhos continua a ser ainda alvo de investigação, nomeadamente no âmbito da sua modelação como variável dependente da



temperatura. Este interesse revela a importância que o conhecimento deste parâmetro tem no processamento de materiais compostos por silício, quer na indústria microelectrónica, quer na fotovoltaica. Técnicas como RTP [106], processamento térmico rápido, CVD e MBE [107], epitaxia por feixe molecular, requerem um conhecimento bastante preciso da temperatura dos substratos que tipicamente estão termicamente isolados e cuja única forma viável de medição é por via óptica. Naturalmente, esta medição de temperatura com precisão e fiabilidade depende criticamente do conhecimento da emissividade. É neste contexto, que se enquadra a técnica *EZ-Ribbon* pelo que se introduz uma breve descrição do método adoptado para a modelação da emissividade do silício como um parâmetro determinante para a quantificação termográfica utilizada.

## Silício sólido

A emissividade efectiva do silício cristalino, aqui considerado sob a forma de placas plano paralelas de espessuras reduzidas, na ordem das centenas de micrómetros, é definida por duas componentes: a emissividade intrínseca e a extrínseca. A primeira, característica do próprio silício, resulta da contribuição de diferentes efeitos que afectam a transmitância do material ao longo do espectro de energia. A segunda depende da natureza e espessura de filmes (por exemplo: óxidos) que sejam depositados intencionalmente ou acidentalmente na superfície do silício durante os processamentos térmicos.

O valor destes parâmetros ópticos definem se determinado corpo é totalmente opaco, semitransparente ou completamente transparente. Em superfícies reais, estes parâmetros não são constantes ao longo de todo o espectro radiactivo, e dependem da temperatura, devendo por isso essas superfícies ser sempre consideradas semitransparentes.

Um modelo simples utilizado [108] para estimar a emissividade espectral para um corpo extenso de faces planas, paralelas e homogéneas, considera, por simplicidade, uma incidência radiativa normal que se traduz por:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{(1 - \rho_{\lambda})(1 - \tau_{\lambda})}{(1 - \rho_{\lambda}\tau_{\lambda})}, \quad (6.25)$$

com  $\tau_{\lambda} = e^{-\alpha_{\lambda}d}$ ,

onde  $\tau_\lambda$  e  $\alpha_\lambda$  representam, respectivamente, a transmitância e o coeficiente de absorção espectral para a espessura,  $d$ , do material, e  $\rho_\lambda$  a reflectância da sua superfície para determinado comprimento de onda. Este modelo, embora simplificado, permite prever valores de emissividade muito aproximados [109] caso se conheçam as componentes real e imaginária do índice de refração complexo,  $n_\lambda$  e  $k_\lambda$ , o índice de refração espectral e o coeficiente de extinção espectral respectivamente, para a gama de temperaturas de interesse. A reflectância e transmitância espectrais podem então ser estimadas a partir de:

$$\rho_\lambda = \frac{(n_\lambda - 1)^2 + k_\lambda^2}{(n_\lambda + 1)^2 + k_\lambda^2} \quad (6.26)$$

$$\tau_\lambda = e^{-\alpha_\lambda d} = e^{-\frac{4\pi k_\lambda d}{\lambda}} \quad (6.27)$$

Contudo, na realidade, a transmitância e reflectância ao serem influenciadas por múltiplas reflexões internas, rugosidade das superfícies, presença de grãos e respectivas fronteiras, etc..., devem ser tidas como aparentes, a partir das quais se pode obter a emissividade efectiva. Introduzindo múltiplas reflexões internas no modelo, a reflectância ( $\rho_\lambda^*$ ) e transmitância ( $\tau_\lambda^*$ ) aparentes podem ser descritas a partir das reais da seguinte forma:

$$\rho_\lambda^* = \rho_\lambda \left\{ 1 + \frac{\tau_\lambda^2 (1 - \rho_\lambda)^2}{1 - \rho_\lambda^2 \tau_\lambda^2} \right\} \quad (6.28)$$

$$\tau_\lambda^* = \tau_\lambda \left\{ \frac{(1 - \rho_\lambda)^2}{1 - \rho_\lambda^2 \tau_\lambda^2} \right\} \quad (6.29)$$

$$\varepsilon_\lambda = \frac{(1 - \rho_\lambda^*)(1 - \tau_\lambda^*)}{(1 - \rho_\lambda^* \tau_\lambda^*)}, \quad (6.30)$$

Apesar de o silício ser um elemento exaustivamente estudado, o conhecimento preciso da variação de  $n_\lambda$  e  $k_\lambda$  para temperaturas elevadas continua a ser bastante limitado [110]. Existem porém, diversos modelos semi-empíricos que, apesar de individualmente não cobrirem todo o espectro radiativo e uma vasta gama temperaturas, podem ser combinados, permitindo a obtenção da emissividade espectral por extrapolação, como se apresentará mais adiante.

No caso do silício, a emissividade intrínseca é essencialmente dominada pelo comportamento da absorvância a nível do *bulk* que depende dos processos de absorção associados à transição entre

bandas de energia, à densidade de portadores livres e à vibração da rede cristalina, os quais variam com a temperatura. Utilizando elipsometria, Sato [109] mostrou pela primeira vez resultados experimentais da emissividade espectral do silício monocristalino, que revelam um forte influência da temperatura na região espectral IV (Figura 6.8). A emissividade espectral tende a aumentar até o silício se tornar intrínseco, ponto a partir da qual se comporta como um corpo cinzento semi-opaco.

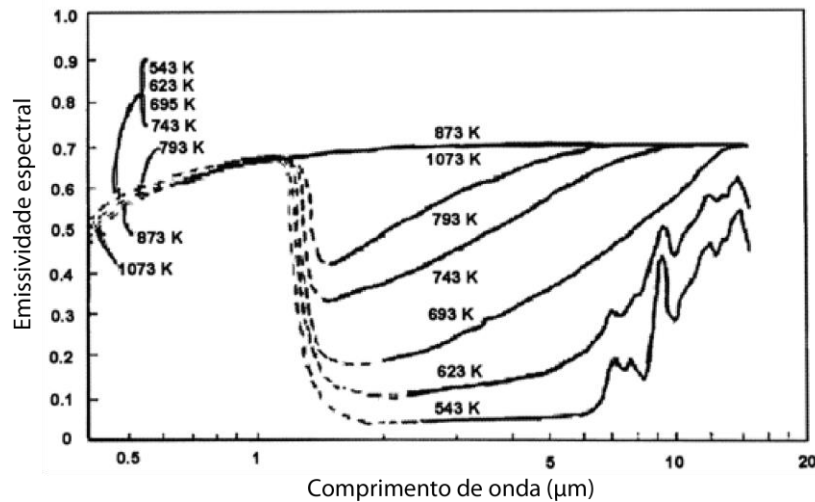


Figura 6.8 – Emissividade espectral de uma *wafer* de c-Si tipo-n ( $\rho = 15 \, \Omega \cdot \text{cm}$  @ 300K) com 1.77 mm de espessura. A tracejado, valores estimados através da eq.(6.26). A linha contínua, valores medidos experimentalmente [109].

Na região, entre os 0.4  $\mu\text{m}$  e os 0.8  $\mu\text{m}$ , a energia dos fótons é suficiente para que a reflectividade seja significativa quando comparada com a transmitância, podendo esta ser negligenciada, simplificando a determinação da emissividade ( $\epsilon_\lambda = 1 - \rho_\lambda$ , com  $\tau_\lambda = 0$ ). Entre os 0.8  $\mu\text{m}$  e os 1.2  $\mu\text{m}$  a absorvância é significativamente elevada e bem conhecida para diferentes temperaturas, uma vez que corresponde à gama de energia para a qual ocorrem as transições directa e/ou indirectas entre as bandas de valência e condução. A partir dos 1.2  $\mu\text{m}$ , as características ópticas são dominadas pelos portadores livres e pela vibração da rede cristalina. Particularmente, a absorvância depende fortemente da concentração dos portadores, da sua massa efectiva e dos tempos de relaxação para cada frequência radiativa. Note-se, ainda na Figura 6.8, que a partir dos 6  $\mu\text{m}$ , a vibração da rede promove variações acentuadas na absorção para temperaturas mais baixas mas que se tornam menos significativas à medida que a temperatura aumenta.

No contexto dos trabalhos desenvolvidos, a região espectral de interesse para o qual o conhecimento da emissividade é determinante, corresponde à banda de sensibilidade espectral do

equipamento termográfico utilizado, entre os 8  $\mu\text{m}$  e os 14  $\mu\text{m}$ . Esta banda espectral encontra-se na região do espectro infravermelho para o qual a emissividade espectral do silício a temperaturas elevadas é dominada pelos portadores livres e para a qual o conhecimento experimental do índice de refração e do coeficiente de extinção é bastante escasso, particularmente para espécimes intrínsecos ou pouco dopados ( $\leq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Por este motivo, recorreu-se ao estudo de revisão de B.Lee e Z.M.Zhang [111], integrado numa ferramenta computacional, “RAD-PRO”, para a determinação da emissividade de estruturas relacionadas com silício, desenvolvida no *National Institute of Standards and Technology Georgia USA*. Neste estudo, vários modelos semi-empíricos de  $n_\lambda$  e  $k_\lambda$  foram alvo de uma exaustiva comparação, triagem e convolução, de modo a contemplarem de forma continua a região espectral compreendida entre os 0.4  $\mu\text{m}$  e os 10  $\mu\text{m}$ . As expressões resultantes foram validadas para temperaturas até aos 800 °C, sendo no entanto extrapoláveis para comprimentos de onda mais longínquos e temperaturas mais elevadas. Apresentam-se aqui apenas as considerações relativas à região espectral e temperaturas de interesse. O índice de refração ( $n_\lambda$ ), para a região entre os 8  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ , é calculado através da equação (6.32), resultante da média ponderada entre os modelos originais apresentados por Jellison e Modine [112],  $n_{JM}$ , e Li [113],  $n_L$ :

$$n_{\text{médio}}(\lambda, T) = \frac{(1.2 - \lambda)n_{JM} + (\lambda - 0.84)n_L}{0.36} \quad (6.31)$$

Sendo,

$$n_{JM}(\lambda, T) = \sqrt{4.565 + \frac{97.3}{13.308 - (1.24/\lambda)^2}} + \left( -1.864 \times 10^{-4} + \frac{5.394 \times 10^{-3}}{13.308 - (1.24/\lambda)^2} \right) T \quad (6.32)$$

e

$$n_L(\lambda, T) = \sqrt{\varepsilon_r(T) + \frac{g(T)\eta(T)}{\lambda^2}} \quad (6.33)$$

$$\varepsilon_r(T) = 11.631 + 1.0268 \times 10^{-3}T + 1.0384 \times 10^{-6}T^2 - 8.1347 \times 10^{-10} \times T^3 \quad (6.34)$$

$$g(T) = 1.0204 + 4.801110^{-4}T + 7.3835 \times 10^{-8}T^2 - 8.1347 \times 10^{-10} \times T^3 \quad (6.35)$$

$$\eta(T) = 1.786 \times 10^{-4} - 8.526 \times 10^{-6}T - 4.685 \times 10^{-9} \times T^2 + 1.363 \times 10^{-12} \times T^3 \quad (6.36)$$

A extrapolação até aos 10  $\mu\text{m}$  é feita desprezando o aumento da absorvância a partir dos 6  $\mu\text{m}$  promovido pela vibração da rede [109]. A partir dos 10  $\mu\text{m}$  [113], o índice de refração é considerado independente do comprimento de onda pelo que até aos 14  $\mu\text{m}$ , se recorre ao valor de  $n_L(10\mu\text{m}, T)$  [112].

Quanto ao coeficiente de extinção,  $k_\lambda$ , este influencia diretamente a absorvância  $\alpha_\lambda$  pelo que para silício pouco dopado a já referida dominância dos portadores livres sobre a vibração da rede no processo de absorção é usada como argumento suficiente para se considerarem os valores tabelados para a temperatura ambiente [87] [114], independentes da temperatura e da dopagem.

Todas as expressões e considerações anteriormente apresentadas se referem a silício monocristalino. No entanto, na significativa maioria dos ensaios efectuados durante o desenvolvimento e exploração do processo EZ-Ribbon, recorreu-se a silício multicristalino. As diferenças nas propriedades ópticas entre os dois tipos de estrutura cristalina devem-se apenas à existência de fronteiras de grão, no tipo multicristalino, sendo contudo insignificantes para os comprimentos de onda aqui considerados ( $> 8 \mu\text{m}$ ), pelo que se considera o recurso às características do silício monocristalino uma boa aproximação [115] - [117].

A ferramenta computacional, *RAD-Pro*, baseia-se numa representação de multicamadas cuja análise iterativa entre camadas permite estimar a reflectância e a transmitância aparentes do silício utilizando filmes finos depositados nas superfícies. Neste modelo são utilizados dois métodos de análise óptica dependendo da espessura das camadas em análise [118]. Para os filmes finos, crescidos na superfície do silício, recorre a uma formulação de radiação coerente, uma vez que as espessuras são tipicamente inferiores ou comparáveis aos comprimentos de onda em análise, podendo ocorrer fenómenos de interferência. Neste caso é utilizado o método de matrizes de transferência (MMT) [119] tipicamente utilizado em meios com índices de refração periódicos para determinar a transmitância e a reflectância. No caso do silício, de maior espessura, é considerado um meio semi-infinito que para a gama de comprimentos de onda considerada se comporta como um corpo semitransparente, não se esperando interferências radiativas. Neste caso é simplesmente utilizada óptica geométrica.

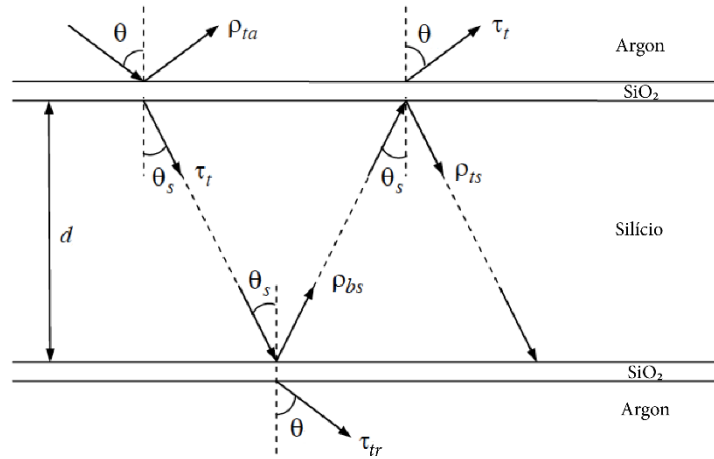


Figura 6.9 – Esquema do modelo de multicamadas e multi-reflexões internas para cálculo da emissividade.

No caso em análise (Figura 6.9), o cálculo é bastante simplificado uma vez que a geometria consiste apenas numa estrutura de três camadas: um substrato de silício tipo-p pouco dopado (resistividade eléctrica  $\sim 2 \Omega \cdot cm$ ) com espessura,  $d = 240 \mu m$ ; e duas camadas de óxido nativo, uma em cada superfície, com 1 nm de espessura [47]. O cálculo para cada comprimento de onda tem início com a determinação da reflectância ( $\rho_a$ ) da camada onde é feita a incidência radiativa e a transmitância em ambas as camadas de dióxido de silício, de topo ( $\tau_t$ ) e traseira ( $\tau_{tr}$ ), assim como a reflectância da superfície interna traseira do substrato de silício ( $\rho_{bs}$ ), através do MMT. Neste procedimento, os índices de refração e coeficientes de extinção espectrais do  $SiO_2$  nativo são considerados independentes da temperatura e correspondem a valores experimentais medidos à temperatura ambiente e que se encontram tabelados em [114]. A transmitância do substrato de silício é calculada com recurso à equação (6.30), adaptada de modo a acomodar o ângulo de refração ( $\theta_s$ ), obtido através da lei de Snell, resultando na equação (6.39). Por fim, as propriedades radiativas aparentes necessárias para o cálculo da emissividade espectral efectiva (eq.(6.41)) são determinadas através das transmitâncias e reflectâncias calculadas pelo procedimento descrito [119]:

$$\rho_{\lambda}^* = \rho_{ta,\lambda} + \frac{\tau_{i,\lambda}^2 \tau_{t,\lambda}^2 + \rho_{bs,\lambda}^2}{1 - \tau_{i,\lambda}^2 \rho_{ts,\lambda} \rho_{bs,\lambda}} \quad (6.37)$$

$$\tau_{i,\lambda} = e^{-\frac{4\pi k_{s,\lambda} d}{\lambda \cos \theta_s}} \quad (6.38)$$

$$\tau_{\lambda}^* = \frac{\tau_{i,\lambda} \tau_{t,\lambda} \tau_{tr,\lambda}}{1 - \tau_{i,\lambda}^2 \rho_{ts,\lambda} \rho_{bs,\lambda}} \quad (6.39)$$

$$\varepsilon_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda}^* - \tau_{\lambda}^* \quad (6.40)$$

Na Figura 6.10, representa-se a resposta da emissividade espectral obtida ao longo da região de interesse (8  $\mu\text{m}$  - 14  $\mu\text{m}$ ). Tal como nos resultados experimentais de [109] (Figura 6.8), verifica-se que a emissividade tende a aumentar com a temperatura, estabilizando na sua expressão máxima. Para o espécime simulado ( $\text{SiO}_2$ : 1 nm + Si: 240  $\mu\text{m}$  +  $\text{SiO}_2$ : 1 nm), o valor máximo para a emissividade é de 0.69 para temperaturas superiores a 550°C. Na Figura 6.11, torna-se evidente que o valor máximo da emissividade ocorre a temperaturas inferiores para os comprimentos de onda mais longínquos, 575°C para 14  $\mu\text{m}$ , 600°C para 10  $\mu\text{m}$  e 625°C para os 8  $\mu\text{m}$ . O facto da emissividade espectral tender para um valor constante, independente da temperatura, é bastante atractivo, quando comparado com outras regiões espectrais nas quais a emissividade é variável, o que portanto dificultará a utilização de técnicas quantitativas de radiometria em silício. No presente trabalho, no qual se pretendem analisar regimes de temperatura próximas da de fusão do silício (1414°C), e, no mínimo de 500°C, a emissividade espectral nos referidos comprimentos de onda longínquos, associada a factores analisados dos pontos de vista operacional e financeiro, motivaram a escolha da tecnologia termográfica que se aborda na próxima secção. Contudo, em termografia de LWIR é necessário não ignorar a sensibilidade da emissividade à presença de determinadas impurezas que possam ser incorporadas ou depositados no material durante o aquecimento, particularmente para a gama radiativa entre os 6  $\mu\text{m}$  e os 25  $\mu\text{m}$  [109].

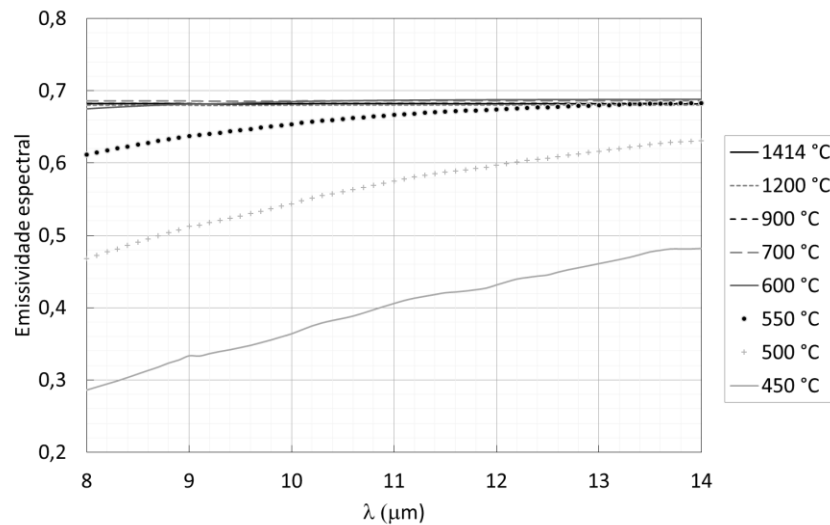


Figura 6.10 – Emissividade espectral do silício cristalino para várias temperaturas, calculada na ferramenta RAD-PRO.

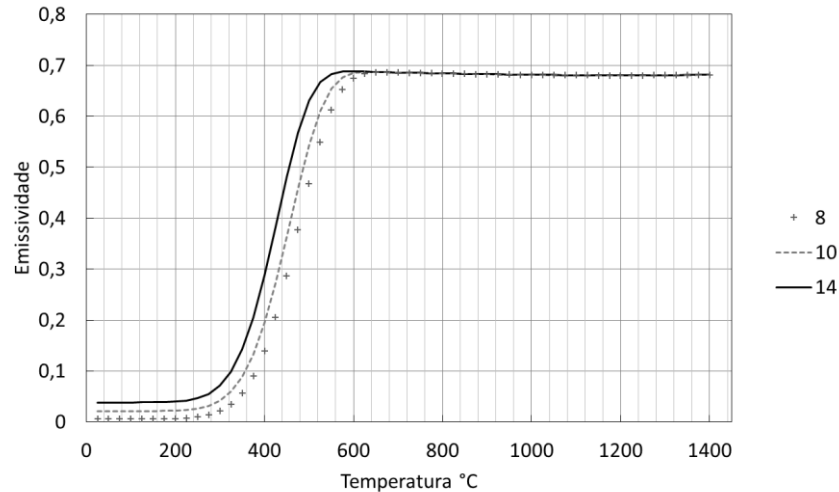


Figura 6.11 – Variação da emissividade do silício cristalino com a temperatura. As curvas correspondem à resposta para 8μm, 10μm e 14μm.

Um exemplo especialmente relevante para a monitorização termográfica de uma técnica de crescimento cristalino como o EZ-Ribbon, é a presença de oxigénio. Uma das bandas de absorção radiativa do oxigénio, frequentemente utilizada em técnicas de detecção de impurezas como a espectroscopia de IR, é precisamente nos 9 μm ( $1106\text{ cm}^{-1}$ ) [47]. Quando se encontra numa posição intersticial, o oxigénio é responsável por um aumento significativo da reflectividade, resultando numa diminuição da emissividade e, consequentemente, da temperatura medida. Para o mesmo comprimento de onda, o espessamento das camadas superficiais de óxido de silício resultará num aumento da absorvância, e portanto da emissividade [109].

Na técnica EZ-Ribbon, embora a atmosfera seja composta quase exclusivamente por argón, mantido em fluxo contínuo, logo após o estabelecimento da zona fundida, os filmes de  $\text{SiO}_2$  adjacentes podem ser dissolvidos aumentando a concentração de oxigénio nessa região da fita, até ao máximo da sua solubilidade,  $1.7 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  [47], havendo assim disponibilidade de oxigénio. Este mecanismo foi reportado numa abordagem à técnica de *STTRECH*, na qual se reduz a espessura de fitas de silício cristalino através de uma zona fundida óptica em atmosfera de argón. Neste estudo, verificou-se a destruição completa das camadas de  $\text{SiO}_2$  nos 5 mm adjacentes à zona fundida de ambos os lados da mesma. O desaparecimento do  $\text{SiO}_2$  ocorre a partir de temperaturas próximas da temperatura de fusão ( $T > 1300^\circ\text{C}$ ) através de três processos concorrentes, aqui descritos pelas reacções (6.42), (6.43) e (6.44). No primeiro, é libertado oxigénio molecular que pode ser, em parte, incorporado na



fita de silício por dissolução e segregação na matriz cristalina. Nos outros ocorre a formação de monóxido de silício gasoso, a partir do oxigénio libertado pelo primeiro ou do próprio  $\text{SiO}_2$ .



No estudo referido, foram feitas medidas de espectroscopia de infravermelhos para diversas concentrações de oxigénio gasoso na atmosfera de argón, tendo sido observadas apenas duas concentrações de oxigénio intersticial nas amostras: ou não foi detectado (concentrações  $< 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), para composições atmosféricas com menos de 7% de  $\text{O}_{2(g)}$ ; ou, para concentrações superiores, o oxigénio intersticial detectado atingiu sempre o valor limite da solubilidade de oxigénio no silício. Neste estudo verificou-se também a formação de camadas de  $\text{SiO}_2$  em atmosferas de argón com 1% e 3% de oxigénio gasoso, sugerindo que a reacção de formação de  $\text{SiO}_{2(g)}$  é dominante para temperaturas próximas da fusão. Por este motivo, e atendendo ao facto de as camadas de  $\text{SiO}_2$  nas amostras utilizadas no EZ-Ribbon possuírem espessuras bastante reduzidas, tipicamente 1 nm por saturação à temperatura ambiente [47], desprezou-se a presença de átomos de oxigénio dissolvidos no silício na modelação da emissividade efectiva e, conseqüentemente, na medição quantitativa da temperatura por termografia, apesar de, como se verá adiante, alguns efeitos registados nas medições termográficas poderem ser atribuídos a este tipo de efeitos.

Por último, aborda-se ainda a importância da direcionalidade da emissividade espectral em radiometria de superfícies reais que, não sendo superfícies Lambertianas perfeitas, apresentam diferentes valores de emissividade para diferentes ângulos de emissão radiativa (Figura 6.12). Da integração da emissividade direcional espectral ao longo do hemisfério de emissão resulta a emissividade espectral hemisférica [115].

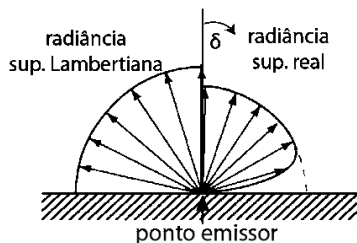


Figura 6.12 – Diagrama de raios comparativo entre a radiação de uma superfície Lambertiana e uma superfície real.

A Figura 6.13 mostra a variação da emissividade simulada no RAD-PRO para a estrutura descrita anteriormente ( $\text{SiO}_2$ :1 nm + Si: 240  $\mu\text{m}$  +  $\text{SiO}_2$ : 1 nm), entre a incidência normal à superfície e os  $90^\circ$ , para um comprimento de onda de 10  $\mu\text{m}$ , às temperaturas de 550  $^\circ\text{C}$ , 1000 $^\circ\text{C}$  e 1400 $^\circ\text{C}$ . Como se pode verificar, o valor da emissividade tende a diminuir com o aumento do ângulo de incidência, efeito que se acentua a partir dos  $60^\circ$ .

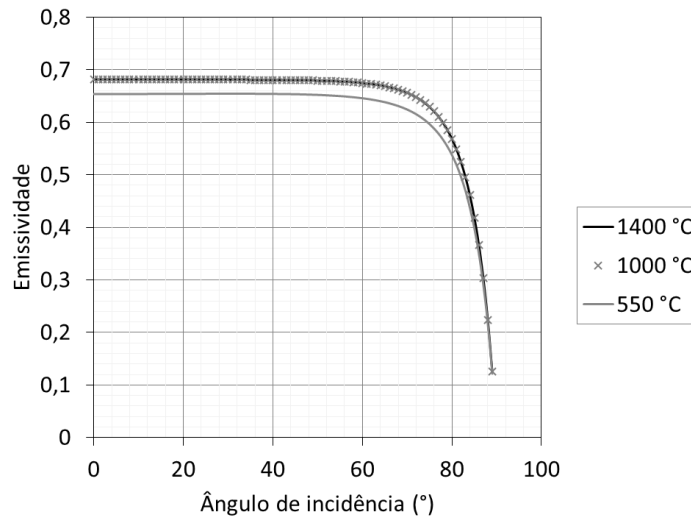


Figura 6.13 – Variação da emissividade numa estrutura do tipo  $\text{SiO}_2$ :1 nm + Si: 240  $\mu\text{m}$  +  $\text{SiO}_2$  :1 nm para diferentes temperaturas, obtida por simulação numérica em RAD-PRO,

## Silício líquido

O silício fundido possui um comportamento metálico uma vez que todos os átomos estão então completamente ionizados, e, como tal, possui uma emissividade espectral muito baixa, comparativamente com a do seu estado sólido, dominada pelos portadores livres. Sendo um parâmetro crítico para utilização em controlo na indústria de silício cristalino em técnicas de *float-zone*, *Czochralski* e *ribbons*, a emissividade do silício fundido tem sido alvo de uma exaustiva caracterização a diversos níveis de pureza e diferentes temperaturas, ao longo de todo o espectro radiativo. Contudo, os resultados obtidos nem sempre concordam entre si, nem se demonstrou estarem de acordo com o modelo de gás de electrões livres de Drude. Um conjunto de trabalhos [96][120], demonstrou que ao longo de todo o espectro IV, a variação da emissividade espectral com a temperatura é desprezável, assumindo o valor de 0.21, para emissões normais na região do IV, e 0.20, se integrada ao longo do hemisfério de propagação da radiação. A transição da emissividade no silício aquando da sua fusão é portanto abrupta, e na região espectral de sensibilidade do equipamento termográfico utilizado, transita dos 0.69 para 0.2. Esta característica

favorece a monitorização da criação de zonas fundidas e a realização de estimativas das suas espessuras, uma vez que a região do silício líquido surge nas imagens termográficas como uma região com uma temperatura anormalmente inferior.

#### 6.1.6 Câmara térmica

Atendendo ao princípio de detecção podem agrupar-se as diversas tecnologias de detecção de infravermelhos em dois grandes grupos: detectores fotocondutores e detectores térmicos. Os primeiros consistem em dispositivos baseados em semicondutores cuja concentração de portadores minoritários é alterada através da absorção de fotões com frequências na gama do infravermelho e, como consequência, cuja resistência eléctrica é alterada ou é gerada corrente eléctrica e, portanto, em qualquer dos casos é gerado um sinal. A segunda classe engloba detectores que funcionam como transdutores de dois passos: genericamente a radiação térmica é absorvida por um material selectivo específico, alterando a sua temperatura, o que por sua vez altera alguma propriedade física do próprio material, passível de ser medida e cuja resposta à alteração da temperatura é bem conhecida. As soluções fotodetectoras foram, até há relativamente pouco tempo, as mais recorrentes, pois são bastante precisas e sensíveis. Contudo, os recentes desenvolvimentos na indústria dos sistemas microelectromecânicos (MEMS) permitiram desenvolver detectores térmicos altamente precisos com custos relativamente inferiores.

#### Sensor de microbolómetros

O sistema utilizado é do tipo MEMS e constitui um sensor de microbolómetros não arrefecidos. Pelo modo como recebe a radiação, caracteriza-se por ser do tipo de matriz de plano focal (FPA – *Focal Plane Array*). A radiação é focada por um sistema óptico de imagem directamente na matriz de sensores, na qual cada sensor corresponde a um *pixel* da imagem. Comparativamente com outros tipos de tecnologia de varrimento por espelhos rotativos (Figura 6.14), esta configuração permite maiores taxas de aquisição com maior número de pixéis, cobrindo todo o campo de visão (FOV – *Field of View*) em cada aquisição. Esta característica repercute-se, acima de tudo, na capacidade de

adquirir imagens termográficas a taxas suficientemente elevadas para permitir realizar medições em modo contínuo (vídeo) e com elevada resolução [121].

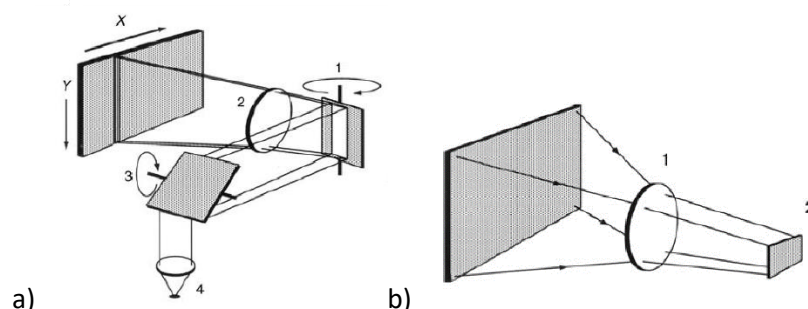


Figura 6.14 – a) Princípio de funcionamento de termografia por varrimento: 1 espelho horizontal de deflecção; 2 óptica; 3 Espelho vertical de deflecção, 4 sensor pontual. b) Princípio de captura por sensor de plano focal (FPA): 1 óptica de imagem, 2 matriz de sensores.[121]

Cada *pixel* corresponde a um microbolómetro, composto por uma camada de material absorvor, seguida de um reflector e um circuito de leitura. Os sensores térmicos de microbolómetros não arrefecidos são habitualmente sensíveis à região do espectro radiativo compreendido entre os  $8\ \mu m$  e  $14\ \mu m$  [122], os infravermelhos longínquos (LWIR – *Long Wave Infra Red*, Figura 6.15). Esta característica, para além do seu relativo baixo custo, é fundamental como critério de escolha desta tecnologia para medição de elevadas temperaturas no silício, pelas razões explicadas na secção 6.1.5.

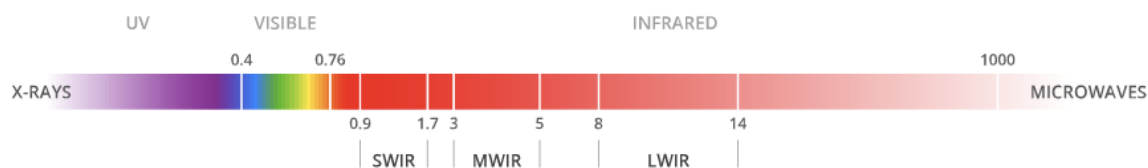


Figura 6.15 – Representação do espectro electromagnético, centrado na região dos comprimentos de onda infravermelhos. Unidades em  $\mu m$ .

A radiação infravermelha não absorvida directamente pelo absorvor é reflectida, pelo reflector, de modo a maximizar a quantidade de radiação absorvida. O elemento reflector constitui também um mecanismo de controlo de ganhos térmicos radiativos no circuito de leitura. O diagrama de blocos e o circuito equivalente da Figura 6.16 descrevem o princípio básico de funcionamento de um microbolómetro.

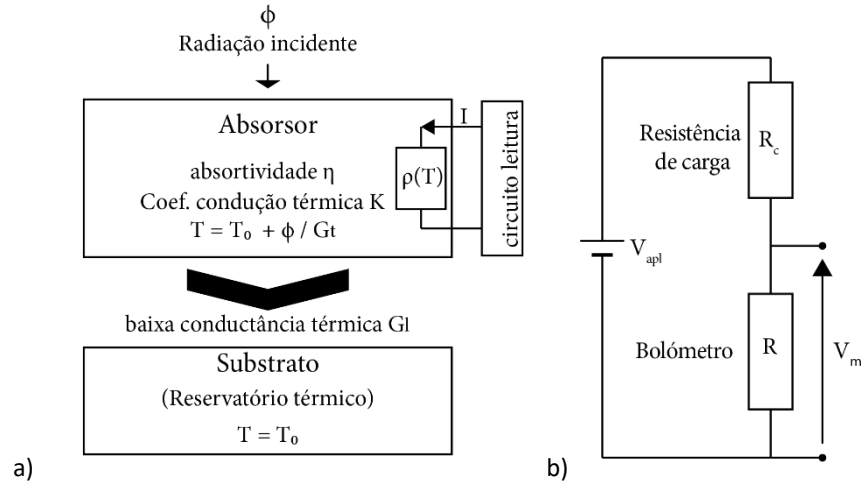


Figura 6.16 Diagrama genérico do princípio de funcionamento de um microbolómetro (a) e respectivo circuito de medida (b). Adaptado de [123].

De modo genérico, considera-se que um bolómetro mede ganhos térmicos radiativos através da conversão do aumento da temperatura de um material, de características termoelétricas bem conhecidas, numa corrente ou tensão elétricas que é por sua vez medida através de um circuito de leitura (ROIC – *Readout Integrated circuit*) que a transforma num sinal processável.

Considere-se  $C$  a capacidade térmica do bolómetro que se encontra ligado a um reservatório térmico, cuja temperatura é sempre conhecida ( $T_0$ ), por uma conexão de baixa condutância térmica,  $G$ . O fluxo energético radiativo provoca um aumento da temperatura ( $T$ ) no absorsor até que a potência incidente no reservatório térmico seja igual à potência radiativa incidente. Este aumento de temperatura ocorre durante um tempo  $\tau$  (tempo de resposta térmica, eq.(6.42)) e é directamente proporcional à energia incidente,  $Q$ , no bolómetro [123]):

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{Q}{C} \quad (6.41)$$

Ao aplicar uma corrente elétrica através de um material metálico acoplado à superfície sensível do bolómetro, cuja variação da resistividade elétrica ( $\rho(T)$ ) com a temperatura é linear e bem conhecida, determina-se a temperatura através da tensão aos terminais do bolómetro, que é medida e amplificada pelo ROIC. Neste processo, garante-se que a capacidade térmica da componente sensível do bolómetro e que a condutância da conexão elétrica com ROIC sejam suficientemente baixas para que o tempo de resposta seja o mais curto possível e para que se evitem fugas por condução.

$$\tau = \frac{C}{G} \quad (6.42)$$

A qualidade da condução eléctrica e a arquitectura do circuito de leitura são também preponderantes para a responsividade de cada *pixel* do microbolómetro, sendo esta definida como a capacidade de conversão do sinal de saída, neste caso medido em tensão eléctrica, a partir da amplitude de potência óptica de entrada.

$$R_v = \frac{V_s}{\dot{Q} \times A_d} \quad (6.43)$$

$R_v$  – Responsividade [ $V/W$ ];  $A_d$  – Área do detector [ $m^2$ ];  $\dot{Q}$  – Potência radiativa recebida no detector [ $W/m^2$ ]

Neste sentido, a estrutura mais adoptada é a monolítica (Figura 6.17), na qual micro-pontes suspensas são maquinadas directamente no substrato que constitui o próprio circuito de leitura, tipicamente em silício. A geometria e espessuras dos constituintes do microbolómetro permitem ajustar a sua capacidade térmica global. Por exemplo, o espaçamento entre a ponte e o ROIC e a geometria das conexões metálicas (“legs”), definem a qualidade do isolamento térmico relativamente à restante estrutura abaixo e outras envolventes.

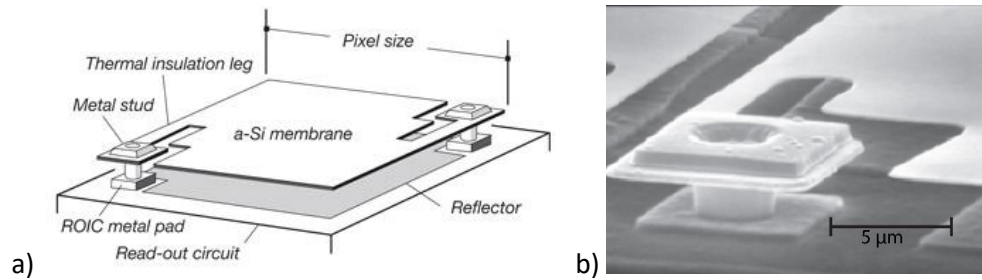


Figura 6.17 – a) Esquema de um *pixel* microbolómetro de silício amorfo. b) Imagem SEM do conector metálico entre membrana de a-Si e o ROIC. [123][124]

O desenvolvimento deste tipo de arquitectura tem permitido obter dispositivos de desempenho bastante aceitável, mais compactos e leves quando comparados com tecnologias baseadas em foto detectores, que por sua vez requerem arrefecimento activo tornando-as bastante mais dispendiosas. A diferença do arrefecimento entre tecnologias reflecte-se essencialmente no

indicador de desempenho que melhor caracteriza as tecnologias de imagiologia térmica, a sensibilidade, definida pela diferença de temperatura equivalente de ruído (NETD - *noise equivalent temperature difference*). A NETD corresponde à diferença mínima entre as temperaturas ( $\Delta T$ ) dos objectos vistos pelo sistema que produzam sinal eléctrico igual à tensão *rms* do ruído ( $v_n$ ).

$$NETD = v_n \frac{\Delta T}{\Delta V_s} \quad (6.44)$$

em que  $\Delta V_s$  corresponde à diferença entre as amplitudes do sinal medido para a diferença de temperatura  $\Delta T$ .

Nas câmaras térmicas de sensores do tipo fotodetector, para as quais o ruído electrónico se deve essencialmente à geração-recombinação de portadores, obtêm-se NETDs a partir dos 10 mK [125] para condições óptimas de funcionamento, a baixas temperaturas (< 100K). No entanto, para a região espectral LWIR os NETDs registados já são idênticos aos das soluções de microbolómetros não arrefecidos quando combinados com ópticas de grande abertura (F=1) [126] - [128], tipicamente a partir dos 25mK (Tabela 6.1). Neste caso, o ruído provém da flutuação térmica ao longo do próprio sensor.

Tabela 6.1 – Comparação entre tipos de sensores de radiação infra vermelha.[129] - [131]

	Sensores fotodetetores arrefecidos	Sensores de microbolómetros de silício não arrefecidos
Preço	~100k€	~1k€
Sensor	HgCdTe, InSb, PtSi, GaAs/AlGaAs	Silício micromaquinado
NETD típico	≥ 25 mK	≥ 25 mK

A câmara térmica utilizada para a monitorização no estudo do processo EZ-Ribbon foi a Xenics Gobi 640 [132] (Figura 6.18). A Tabela 6.2 resume as suas especificações técnicas de maior relevância. Na Figura 6.19 encontra-se representada a sensibilidade espectral, na gama dos infravermelhos longínquos, do sensor do tipo FPA de microbolómetros de silício amorfo.

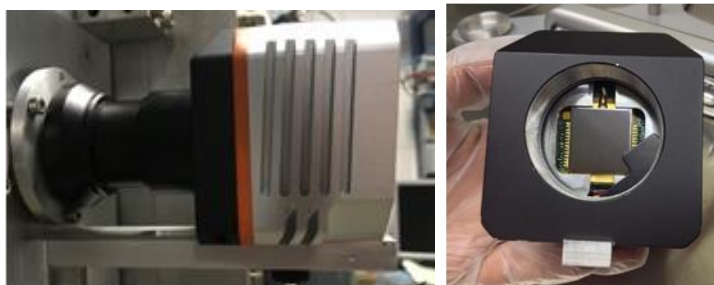


Figura 6.18 – Câmara Xenics Gobi 640.

Tabela 6.2 - Especificações técnicas do sensor da câmara Xenics Gobi 640 [132].

Tipo de matriz	microbolómetros (a-Si) não arrefecidos
Banda espectral	8 $\mu\text{m}$ to 14 $\mu\text{m}$
# Pixels	640 x 480
Pixels Pitch	25 $\mu\text{m}$
Dimensão do sensor	16 mm x 12 mm (4:3)
Factor de preenchimento	70%
Tempo de resposta	10 ms
Sensibilidade (NETD)	$\approx 50 \text{ mK @ } 30^\circ\text{C}$ para lentes F/1
Taxa de aquisição (Frame rate)	50 Hz

Em termos de resolução espacial, o sistema escolhido apresentava, até ao momento de aquisição, a maior disponível no mercado para este tipo de sistemas. Na próxima subsecção é apresentada uma abordagem identificativa dos factores limitantes impostos à resolução espectral efectiva na aplicação concreta, e sugerida uma metodologia de quantificação deste parâmetro de modo a viabilizar quantitativamente a análise dos gradientes térmicos estabelecidos nas fitas de silício durante o crescimento cristalino.



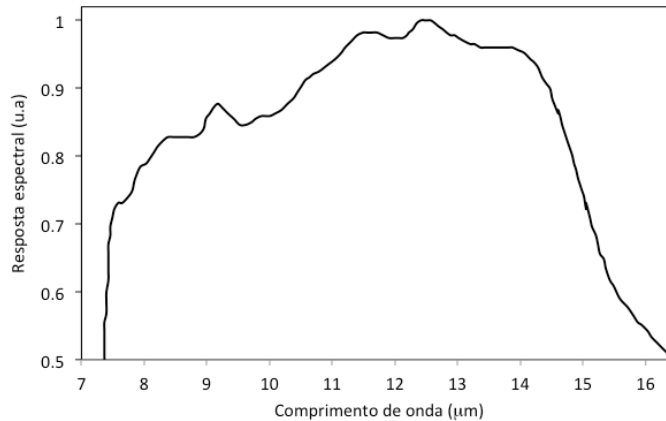


Figura 6.19 – Resposta espectral do sensor de microbolômetros de silício amorfo da câmara Xenics Gobi 640 [132].

### 6.1.7 Óptica e resolução espacial

O recurso à tecnologia de imagiologia térmica para realizar medições quantitativas de distribuição de temperatura, ou apenas medições pontuais, não está apenas limitada pela sensibilidade (NETD) mas também pela resolução espacial e nitidez das imagens geradas pelos equipamentos. Neste âmbito, a escolha do material das lentes e as suas características ópticas na região espectral de trabalho, assim como a sua integração no restante sistema são determinantes para a qualidade, viabilização, e interpretação dos termogramas.

Habitualmente os sistemas de imagem do tipo FPA utilizam lentes de materiais amorfos com coeficientes de expansão térmica muito baixos e que apresentam igualmente baixas variações do índice de refração e dispersão com o aumento da temperatura de modo a minimizar aberrações ópticas e cromáticas e desfocagem [133]. A lente utilizada no sistema termográfico é do tipo vidro calcogeneto [134][135], habitualmente assim designado por conter na sua composição elementos do grupo XVI, ligados a elementos dos grupos XIV ou XV, conhecidos por possuírem uma elevada transmitância na região do infravermelho, tipicamente até aos 20 μm [136]. Concretamente, a lente utilizada, é constituída por um vidro calcogeneto ternário de seleneto arsénico de germânio, na proporção estequiométrica  $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$  [136]. Comercialmente registado como o nome GASIR® (Tabela 6.3), o material utilizado na lente apresenta uma transmitância próxima dos 70% entre os 0.8 μm e 12 μm (Figura 6.20), e 65% até os 15 μm, sem qualquer revestimento anti-reflector (AR), e uma transmitância média entre os 8 μm e os 14 μm de 91% [138] conferida pelo revestimento de um filme AR de carbono-tipo diamante (iDLC).

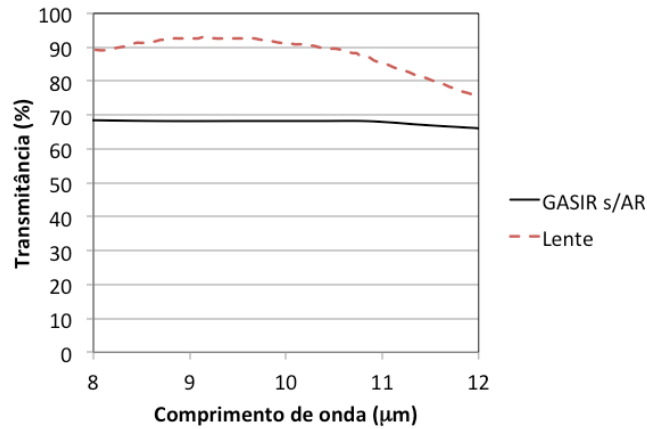


Figura 6.20 – Transmitância espectral do material óptico GASIR® (linha contínua - espectro obtido para um disco de faces planas com 2 mm de espessura e sem revestimento anti-reflector [138][139]); e da lente utilizada no sistema termográfico (linha tracejada -espectro medido pela *Tioptics GmbH*, cortesia do fabricante da câmara *Xenics nv*).

Tabela 6.3 – Principais características térmicas e ópticas do material óptico GASIR [140][141].

Composição	Ge22As20Se58
Intervalo de transmissão (μm)	0.8 - 14
Coeficiente térmico do índice de refração (para 10.6 μm)	55 x 10 <sup>-6</sup>
Índice de refração (10.6 μm)	2.4944
Coeficiente de expansão térmica @ 300K (K <sup>-1</sup> )	17 x 10 <sup>-6</sup>
Condutividade térmica @ ~300K (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0.28
Calor específico (J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0.36
Constante dielétrica (MΩ)	> 20

Em termos de óptica geométrica, a lente é, na realidade, um sistema composto cujas principais características se encontram resumidas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Principais características ópticas do sistema de lentes utilizado na câmara termográfica [132].

Distância focal efectiva ( $f$ )	18 mm
F/# (eq.(6.22) )	F1.0
BFL (Distância focal posterior)	9.5 mm
FFL (Distância focal anterior)	14.5 mm

Na configuração adoptada no forno EZ-Ribbon, a óptica da câmara de infravermelhos dista 197 ( $\pm 0.5$ ) mm da fita de silício (distância  $d$  na Figura 6.21) permitindo obter um campo de visão (FOV – *Field of view*) aproximado de (FOV<sub>h</sub>) 178.3 mm x (FOV<sub>v</sub>) 133.8 mm. O campo de visão está intimamente relacionado com a distância focal efectiva da lente, escolhida de modo a permitir a visualização de todo os componentes de silício, do núcleo do forno, pré-fita, eléctrodos e “lago”, e permitindo simultaneamente a fixação da própria câmara na parede exterior do forno. Desta forma evitaram-se alterações de geometria da cavidade do forno, conservando-se a simetria existente e o respectivo comportamento convectivo. O FOV da lente composta foi inicialmente estimado através da análise *Gaussiana* para lentes espessas, Figura 6.21, recorrendo às relações geométricas fornecidas pelo fabricante (Tabela 6.2 e Tabela 6.4). Do lado do sensor, os ângulos necessários para a formação da imagem foram calculados recorrendo a:

$$\alpha_{v,h} = 2 \tan^{-1} \left( \frac{h_{v,h}}{2f} \right) \quad (6.45)$$

em que  $h_{v,h}$  corresponde às dimensões do sensor, 12 e 16 mm, respetivamente. De forma semelhante, da análise do lado do objeto, extraíram-se os comprimentos ortogonais do campo de visão através de:

$$\alpha_{v,h} = 2 \tan^{-1} \left( \frac{FOV_{v,h}}{2(d + (f - FFL))} \right) \quad (6.46)$$

$$FOV_{v,h} = 2(d + (f - FFL)) \tan \left( \frac{\alpha_{v,h}}{2} \right) \quad (6.47)$$

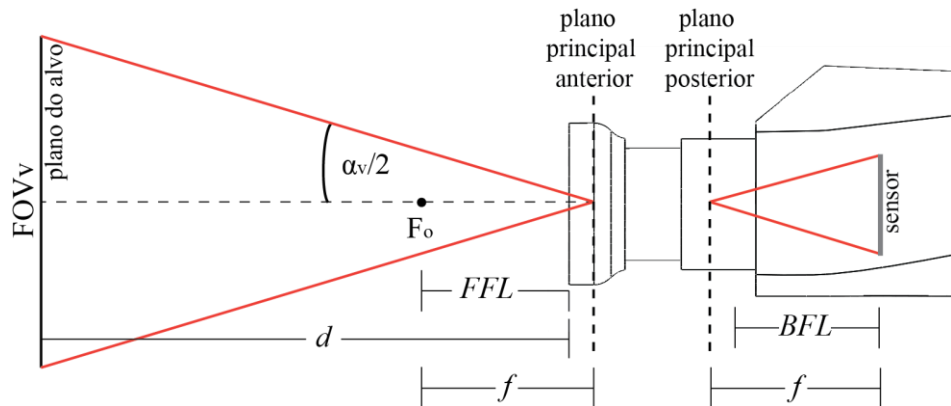


Figura 6.21 – Diagrama do corte sagital do sistema óptico utilizado nas medições termográficas ( $f$  – distância focal efectiva;  $d$  – distância de trabalho;  $BFL$  – Distância focal posterior;  $FFL$  – Distância focal anterior;  $FOV_v$  – altura do campo de visão.

O conhecimento simultâneo do FOV e do número de microbolómetros na matriz do sensor permite determinar a resolução espacial dos termogramas, em termos de unidade de área. Assim, para um sensor FPA de 640 x 480 pixéis, a cada microbolómetro ou *pixel* de imagem, o designado campo de visão instantâneo (IFOV – *Instantaneous Field of View*) ou, apenas, resolução espacial, corresponde a um elemento de área de aproximadamente 0,28 mm x 0,28 mm do objecto alvo:

$$IFOV_v = \frac{FOV_v}{480_{px}} = \frac{133.8}{480} \approx 0.279 \text{ mm} \quad (6.48)$$

$$IFOV_h = \frac{FOV_h}{640_{px}} = \frac{178.3}{640} \approx 0.279 \text{ mm} \quad (6.49)$$

Habitualmente o IFOV é apresentado em unidades angulares, neste caso (6.50), 1.4 mrad.

$$AIFOV = \sin^{-1} \left( \frac{IFOV_{h,v}}{d + (f - FFL)} \right) \quad (6.50)$$

A resolução espacial foi também medida experimentalmente através da análise de comprimentos conhecidos de vários elementos de silício, aquecidos a diferentes temperaturas, de modo a obter um valor médio representativo para medições efectuadas ao longo de todo o estudo. A título de exemplo, a Figura 6.22 mostra os dois tipos de medições realizadas: uma (I. E II.) correspondente a um disco de silício de 10 mm de diâmetro; e outra (III.) em que se mediu uma pré-fita na configuração habitual da técnica EZ-Ribbon, cuja largura é de 25 mm e a altura entre a aresta superior e o eixo de contacto eléctrico mede 10 mm. Obtiveram-se para ambas as direcções, transversal e longitudinal, valores (6.51) e (6.52) idênticos aos estimados.

$$IFOV_v = 0.286 \text{ mm} \pm 5.3 \mu\text{m} \quad (6.51)$$

$$IFOV_h = 0.282 \text{ mm} \pm 2.5 \mu\text{m} \quad (6.52)$$

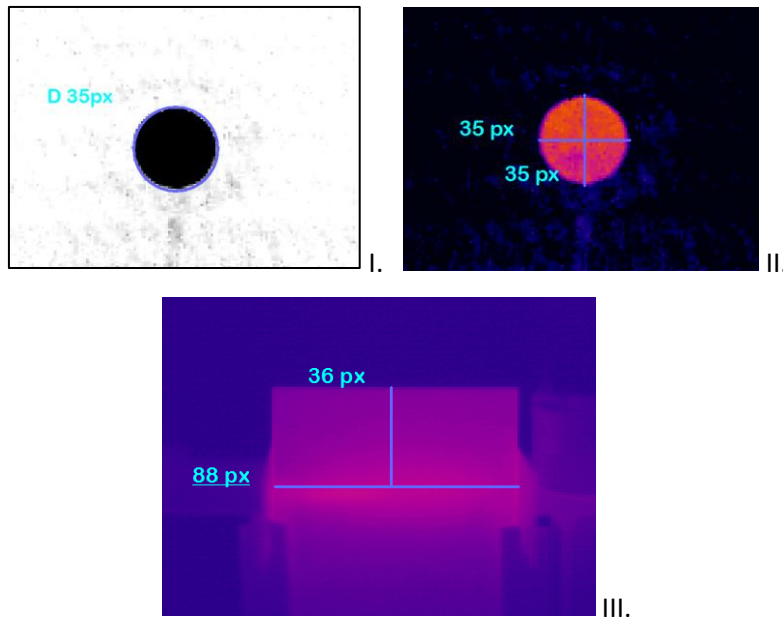


Figura 6.22 – Exemplos de medidas de calibração do campo de visão instantâneo, feitas sobre elementos de silício de dimensões conhecidas colocados no forno EZ-Ribbon à distância de trabalho relativamente ao sistema termográfico. (As unidades dos termogramas apresentados são arbitrárias)

### Correcção da focagem e efeitos dispersivos

O conhecimento do parâmetro IFOV não é por si suficiente para viabilizar a análise espacial dos gradientes dos termogramas. A própria natureza da radiação impõe limites à resolução de observação, através de fenómenos como a difracção, que se torna relevante para comprimentos de onda mais longínquos (eq.(6.53)). Por outro lado, a óptica utilizada pode introduzir aberrações geométricas entre as quais são tidas como mais frequentes, a esférica, cromática, coma e astigmatismo, entre outras falhas como a desfocagem e distorção da imagem. Deste ponto de vista, e como as imagens térmicas são registadas por uma matriz de detectores discretos, deve considerar-se que qualquer dispersão de radiação originária de um ponto emissor do corpo radiante pode levar a quantificações erróneas da radiância registada para cada *pixel* da imagem formada e, consequentemente, da temperatura medida.

Como ponto de partida na análise da necessidade de correcção das imagens termográficas recorreu-se ao critério de *Rayleigh* [142] para a definição do limite da resolução, concluindo-se que a difracção não é significativa na quantificação dos termogramas tendo em conta a região de

sensibilidade espectral da câmara (Figura 6.19) e o facto de a lente utilizada possuir um grande abertura ( $F/\#=1$ ). Segundo o critério de *Rayleigh* dois pontos do objecto são distinguíveis quando o centro do anel de *Airy* [142], de diâmetro  $d_{Airy}$ , da imagem de um dos pontos se localiza até ao primeiro mínimo do disco de *Airy* do segundo ponto. No caso de pequenos detectores, como é o caso, considera-se que a distância do objecto à lente é muito maior que o diâmetro desta, e o limite da resolução espacial pode ser aproximado a:

$$\text{Limite de Rayleigh} = \Delta l = \frac{d_{Airy}}{2} = 1.22\lambda F/\# \quad (6.53)$$

Assim, o limite  $\Delta l$  variará entre 9,8  $\mu\text{m}$  e 17  $\mu\text{m}$ , para radiação compreendida entre os 8  $\mu\text{m}$  e 14  $\mu\text{m}$ , o que se considera à partida bastante aceitável para sensores cuja largura é de 25  $\mu\text{m}$ . Porém, as imagens registadas pelo sistema mostram a ocorrência de fenómenos dispersivos da radiação. Tenha-se por exemplo, a Figura 6.23-II, que mostra a falta de definição do contorno da aresta de um canto de uma pré-fita de silício. A observação deste efeito é bastante comum em sistemas ópticos e a sua correcção ou compensação tem sido objecto de estudo por vários autores no contexto da termografia [130] - [146].

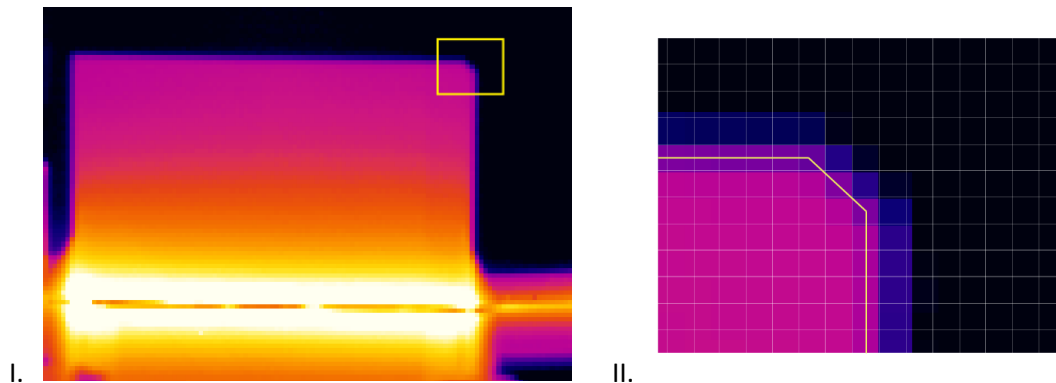


Figura 6.23 – Parte de um termograma de uma pré-fita de silício com capilar fundido formado (I); Zoom do canto demarcado pelo rectângulo em I, mostrando o limite de resolução do sistema óptico termográfico. (A escala de cor das imagens é arbitrária)

No presente sistema, com o qual se pretende analisar a evolução de gradientes térmicos num processo de crescimento cristalino de silício a partir de uma zona fundida, este fenómeno torna-se relevante, não particularmente nas transições entre o objecto e o fundo da cena registada, mas sim em transições abruptas na radiância detectada como é o caso da própria zona fundida. Como se discutiu na secção 6.1.5, a emissividade no silício altera-se abruptamente na transição para o estado

líquido (Figura 6.23-I.), passando dos 0.69 para 0.21 na gama espectral de sensibilidade utilizada. A baixa emissividade não constitui propriamente um problema para o conhecimento da temperatura do silício fundido, mas sim para a avaliação das regiões vizinhas, cujo sinal recebido nos detectores será afectado pelos fenómenos ópticos dispersivos, resultando numa diminuição na temperatura medida. Verificar-se-á também sempre que a transição de fase ocorra ao longo de uma linha com um *pixel* de altura ou se o próprio capilar fundido possuir uma espessura inferior ao IFOV Figura 6.31 (gráfico com perfil da zona fundida).

Este efeito dispersivo e atenuador pode ser compensado recorrendo à correcção da intensidade instantânea (local) dos termogramas de acordo com o perfil dispersivo do sistema óptico utilizado. Em imagiologia, este perfil pode ser descrito pela denominada função de espalhamento pontual (PSF – *Point Spread Function*) [147], que representa a convolução de todos os efeitos dispersivos, difracção e aberrações geométricas, responsáveis por tornar a imagem de um ponto numa difusão pontual. A PSF é habitualmente aproximada a uma distribuição *gaussiana* como resposta a um pico de intensidade (ponto) no formalismo de resposta impulsiva (Figura 6.24) em processamento de sinal.

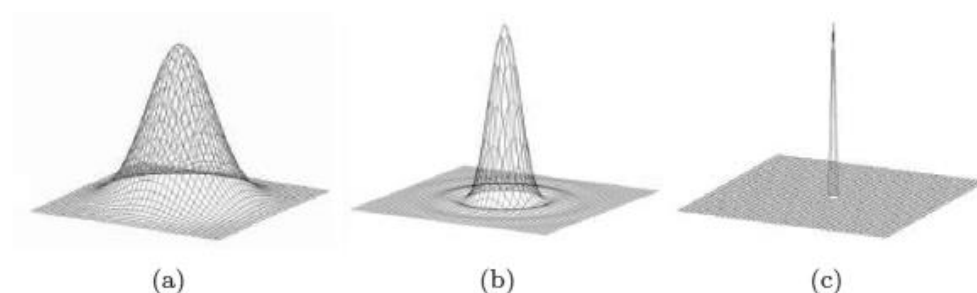


Figura 6.24 – Representações da distribuição de intensidade radiativa de um ponto numa superfície bidimensional (a) exemplo de PSF de um sistema óptico real; (b) Disco de Airy, utilizado no limite de *Rayleigh*; (c) PSF óptima. [147]

O processo de degradação das imagens capturadas através de um sistema óptico pode ser representado pela eq.(6.68), na qual  $f(x,y)$  representa a imagem original correspondente à realidade,  $g(x,y)$  refere-se à imagem degradada,  $h(x,y)$  é uma função resultante do produto dos diversos fenómenos de degradação, e  $n(x,y)$  uma função ruído habitualmente somada. Esta última, representa os processos de degradação associados ao ruído electrónico inerente à conversão analógico-digital nos sensores, que tende a ser significativo neste tipo de tecnologia de arrefecimento passivo, sobretudo para grandes tempos de exposição, uma vez que promovem um

aumento na temperatura do circuito ROIC, degradando a responsividade (eq.(6.43) individual dos sensores.

$$g(x, y) = h(x, y) * f(x, y) + n(x, y) \quad (6.54)$$

Assim, a recuperação ou *correção* de imagens tem como princípio um processo de filtragem da imagem degradada recorrendo à sua análise no espaço de frequências. Tenha-se a eq.(6.54) como a transformada de Fourier da eq.(6.68):

$$G(u, v) = H(u, v)F(u, v) + N(u, v) \quad (6.55)$$

O conhecimento dos parâmetros envolvidos nas funções de degradação da imagem é teoricamente suficiente para recuperar a imagem original, simplesmente através do cálculo da transformada inversa de  $F(u, v)$ . Por esta razão, este método de filtragem é usualmente designado por filtragem inversa. A transformada de Fourier da função de degradação,  $H(u, v)$ , refere-se, neste formalismo, à transformada de Fourier da função de espalhamento pontual- PSF.

$$F(u, v) = \frac{G(u, v)}{H(u, v)} - \frac{N(u, v)}{H(u, v)} \quad (6.56)$$

Contudo, este método de filtragem inversa é extremamente sensível ao ruído introduzido durante a aquisição das imagens, cuja amplitude e distribuição espacial (ou densidade espectral no espaço de frequência) pode ser bastante variável, o que introduz dificuldades ao restauro das imagens. Por exemplo, para duas aquisições consecutivas da mesma cena é expectável que por este método resultem imagens restauradas que, embora sejam equivalentes, apresentam ligeiras diferenças. Por esta razão, de modo a reduzir a sensibilidade ao ruído introduzido pelo equipamento durante as aquisições no processo de restauro das imagens, recorreu-se a um algoritmo de desconvolução que tem por base a filtragem inversa e se encontra implementado no Matlab®, identificado como a desconvolução de *Wiener-Helstrom*. Também designado simplesmente filtro de *Wiener*, é bastante utilizado no restauro de imagens de sistemas termográficos [148].

O filtro de *Wiener* ( $w(x, y)$ , eq.(6.58)) consiste na minimização do erro, estimado pelo método dos mínimos quadrados, entre a imagem original e a estimada ( $\hat{f}(x, y)$ ) eq.(6.57).

$$e = E \left\{ [f(x, y) - \hat{f}(x, y)]^2 \right\} \quad (6.57)$$



$$\hat{f}(x, y) = w(x, y) * g(x, y) \quad (6.58)$$

De acordo com o desenvolvimento apresentado em [149], pode representar-se o processo de desconvolução no domínio de frequências da seguinte forma:

$$F(u, v) = \frac{H(u, v) * S(u, v)}{|H(u, v)|^2 S(u, v) + N(u, v)} G(u, v) = \frac{H(u, v)}{|H(u, v)|^2 + \frac{N(u, v)}{S(u, v)}} G(u, v) \quad (6.59)$$

em que  $S(u, v)$  e  $N(u, v)$  correspondem às densidades espectrais da intensidade da própria imagem degradada e do ruído, respetivamente.

A densidade espectral do ruído, é bastante difícil de medir experimentalmente pelo que é habitual apresentar a razão entre as densidades espectrais  $N(u, v)$  e  $S(u, v)$  e trata-lá como sendo um escalar ( $K$ ), por aproximação, se se considerar que o ruído é do tipo 'branco' e  $S(u, v)$  semelhante à da imagem original:

$$F(u, v) = \frac{H(u, v)}{|H(u, v)|^2 + K} G(u, v) \quad (6.60)$$

A determinação da função  $H(u, v)$  ou PSF, não foi medida directamente no sistema utilizado devido a dificuldades encontradas no aquecimento de um ponto emissor de dimensão semelhante ao IFOV (0.28 mm x 0.28 mm). Em alternativa, recorreu-se a uma análise unidimensional, considerando vários perfis de transição entre as regiões de silício e o fundo de cena, como se representa na Figura 6.25. Este tipo de perfil, característico de cada sistema óptico, é denominado por função de espalhamento de aresta, ou *ESF (edge spread function)*, cuja derivada espacial (eq.(6.61) corresponde à versão linear da PSF, a função de espalhamento linear (*line spread function- LSF*) [147] [150] - [153].

$$LSF(x) = \frac{d}{dx} ESF(x) \quad (6.61)$$

A *ESF* foi determinada ajustando uma distribuição do tipo *Fermi –Dirac* (eq.(6.62)) ao resultado de uma série de perfis de transição medidos em cenários de diferentes níveis de temperatura e em ambas as direcções, vertical e horizontal [153]. A Figura 6.25 mostra um exemplo do processo de medição, nas quais as linhas a branco correspondem aos perfis medidos ao longo de troços arbitrários de arestas de uma fita de silício.



Figura 6.25 – Exemplo da extracção de perfis de espalhamento de aresta para cálculo da *ESF*. (Aresta com orientação horizontal (I) e aresta com orientação vertical (II) de uma fita de silício)

O recurso a ambas as direcções para o cálculo de uma única *ESF* foi adoptado uma vez que os resultados não mostraram discrepâncias significativas quanto à amplitude do espalhamento da radiação detectada quando analisadas em grupos separados, tal como sugerem as barras de desvio-padrão do perfil experimental da Figura 6.26, as quais tendem a diminuir com a proximidade aos extremos. Desta forma, assumiu-se que a função de espalhamento (*PSF*) possui, neste caso, simetria axial. Em reforço da simetria adoptada, relembra-se a pequena diferença encontrada entre as duas componentes do *IFOV* medidas (eqs.(6.51) e (6.52)), as quais se consideram semelhantes (*IFOV*=0.28 mm) tendo em conta o erro. A *ESF* resultante do ajuste (com  $R^2 = 0.9991$ ) encontra-se expressa na seguinte equação e representada na Figura 6.26:

$$ESF(x) = \frac{1}{0.6224e^{-2.237x} + 1.023} \quad (6.62)$$

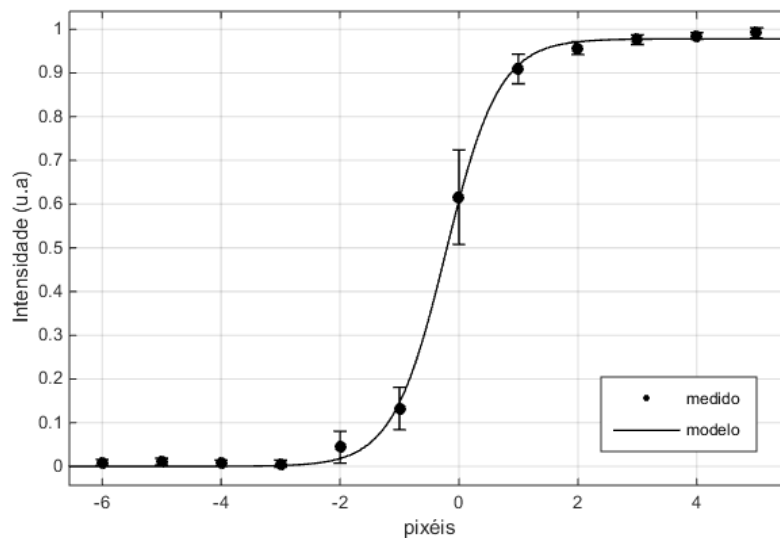


Figura 6.26 – Perfil *ESF* médio resultante de uma vasta amostragem de arestas verticais e horizontais (pontos circulares) e respectivas barras de desvio padrão. A linha (-) corresponde ao ajuste representado pela eq.(6.62).

Por fim, determinou-se a *LSF* a partir das equações (6.61) e (6.62), representada na Figura 6.27 juntamente com um ajuste gaussiano ( $R^2 = 0.9998$ ), cujo desvio-padrão ( $\sigma$ ) é de 0.701. Recorrendo a este último parâmetro, determinou-se a PSF por revolução do perfil gaussiano segundo a eq.(6.63). Esta encontra-se representada na Figura 6.28.

$$PSF(x, y) = e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} \quad (6.63)$$

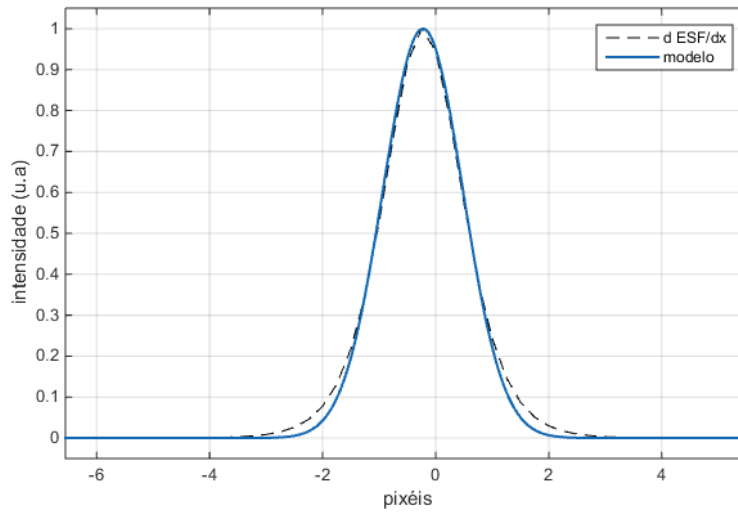


Figura 6.27 – Perfil LSF. O tracejado (--), obtido através da primeira derivada da ESF. A linha contínua (—), perfil resultado de ajuste gaussiano da anterior da eq.6.63.

A partir da PSF aproximada, foi então possível proceder à desconvolução de *Wiener-Helstrom* dos termogramas, através da qual se minimizaram os efeitos difractivos e dispersivos impostos pelo sistema óptico. Para cada termograma, a constante  $K$  da eq.(6.60) teve que ser ajustada de modo a obter a maior nitidez possível e, simultaneamente, conservar os gradientes térmicos na região da amostra de modo a não inviabilizar a sua análise. As Figura 6.28 a 6.31, mostram um exemplo da aplicação do método de restauro de imagem através da desconvolução de Wiener-Helstrom, para um valor de  $K=0.003$ .

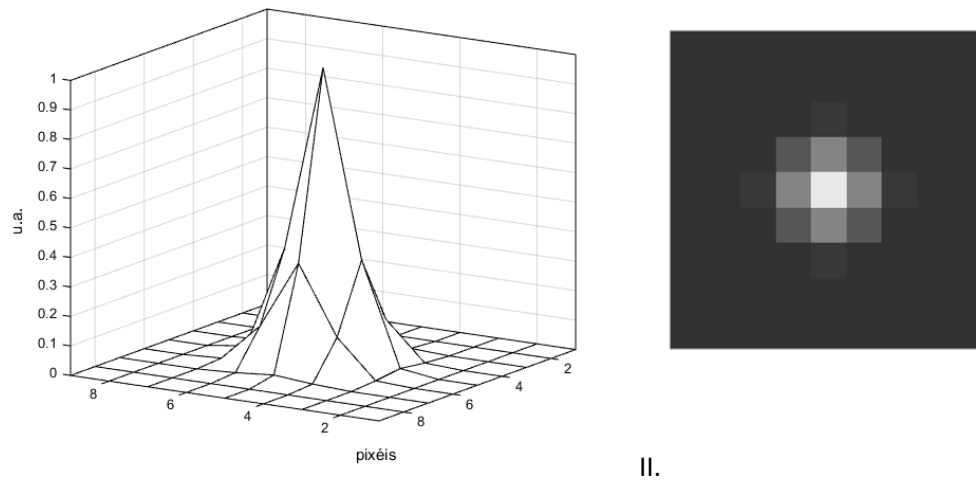


Figura 6.28 – PSF encontrada para o sistema termográfico utilizado. Em I., representada como distribuição *Gaussiana* e em II., representada sob a forma da matriz utilizada no processo de desconvolução de Wiener para filtragem dos termogramas.

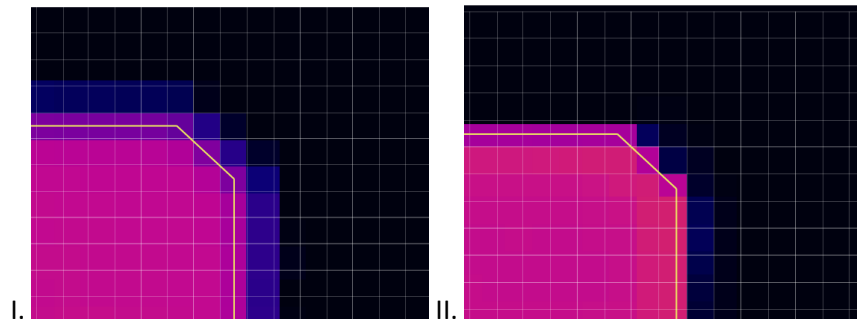


Figura 6.29 – Exemplo da aplicação do método de restauro de imagem através da desconvolução de Wiener-Helstrom, para um valor de  $K=0.003$ .

As imagens da Figura 6.29 correspondem à mesma amostra da Figura 6.23, podendo-se constatar uma significativa melhoria na definição dos bordos da fita de silício. Contudo, pode verificar-se que a metodologia utilizada foi mais eficaz na direcção vertical. Este resultado sugere que pequenas diferenças nas componentes do IFOV podem ser relevantes neste tipo de tratamento. Adicionalmente, outros efeitos que até aqui não foram considerados podem estar na base destes artefactos, como efeitos refractivos promovidos pela considerável convecção gasosa nesta região do forno e vibrações mecânicas relativas entre o sistema de aquisição e o alvo.

Como referido anteriormente, o restauro dos termogramas tornou-se particularmente relevante no que diz respeito à análise das regiões adjacentes ao capilar fundido. Na Figura 6.31 encontra-se exemplificado um perfil do sinal registado pela câmara termográfica onde se torna evidente que os

efeitos responsáveis pela degradação dos termogramas promovem uma atenuação do sinal proveniente da transição entre as regiões de silício sólido e fundido. Este efeito é bastante acentuado pelo facto da mudança de emissividade ser abrupta e significativa em termos de magnitude. A baixa emissividade do capilar fundido, 0.21, é responsável pela fraca radiância detectada no local, cuja convolução com radiância difractada proveniente do material sólido, com temperaturas próximas às de fusão, faz com que o sinal da primeira aparente ser superior e o da segunda inferior. Outro problema consequente deste efeito é perda de resolução na medida da espessura da zona fundida que já está, à partida, limitada pela própria resolução do sistema. É possível verificar neste exemplo que anteriormente ao restauro da imagem, o espaçamento entre os valores mais elevados do sinal medido era de 4 pixéis, isto é, cerca de 1.12 mm e no perfil tratado mede apenas 2 pixéis, ou seja 0.56 mm, valor mais coerente com as espessuras típicas das zonas fundidas determinadas posteriormente após arrefecimento das amostras.

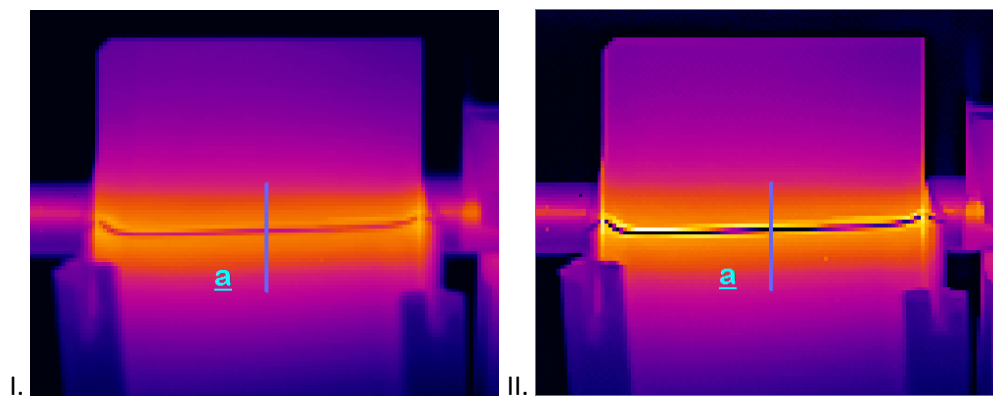


Figura 6.30 – Imagens termográfica de uma fita de silício com capilar fundido: I. Medido directamente com a câmara termográfica; II. Após desconvolução de Wiener-Helstrom com  $K=0.003$ .

Em termos quantitativos, pode-se verificar que os gradientes antes e depois do restauro são perfeitamente coincidentes à excepção dos locais adjacente (cerca de  $4px \approx 1.12 \text{ mm}$ ) ao capilar fundido cuja amplitude máxima será alvo de discussão na secção seguinte.

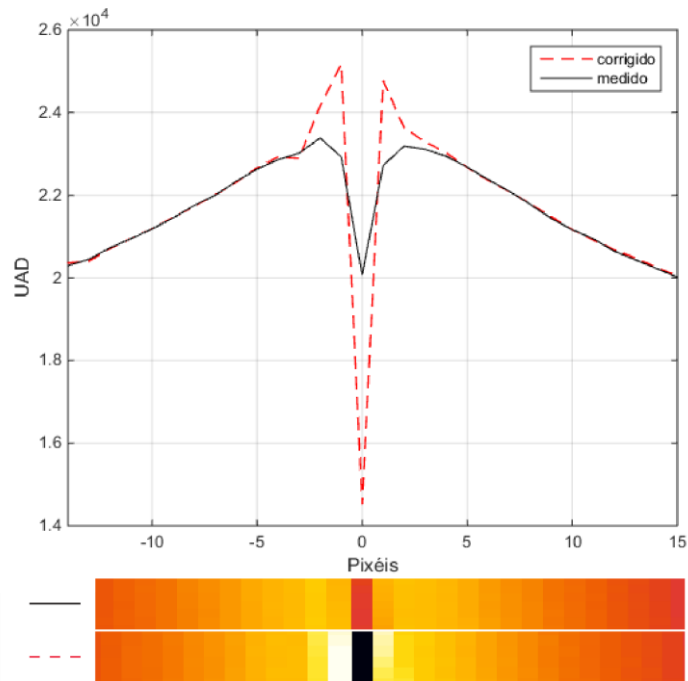


Figura 6.31 – Perfis de intensidade expressa em unidades de conversão analógico-digital de 16-bit relativos às linhas ‘a’ das imagens da Figura 6.30. O perfil ‘medido’ corresponde à imagem I. e o ‘corrigido’ (--) à imagem II.

### 6.1.8 Medição quantitativa por termografia

A câmara termográfica é distribuída por defeito calibrada para uma determinada gama de temperaturas com recurso ao aquecimento de uma superfície com características ópticas próximas do corpo negro,  $\varepsilon \approx 1$ , na gama espectral de sensibilidade do equipamento. Habitualmente, o procedimento é feito em atmosfera controlada com transmitância espectral conhecida, no seio de uma cavidade tipo corpo negro, de temperatura constante. Deste modo, obtêm-se uma resposta em sinal proporcional à temperatura do objecto que pode ser utilizada posteriormente em qualquer medida quantitativa desde que se conheça a emissividade do objecto em análise e as características ópticas do ambiente envolvente e da própria atmosfera. Como exemplifica a Figura 6.32, o modelo radiométrico utilizado consiste na representação de todas as fontes radiativas que possam interferir na medida directa da potência radiativa do objecto de interesse, cujas contribuições integradas no espectro de sensibilidade da câmara influenciam o fluxo total recebido na câmara:

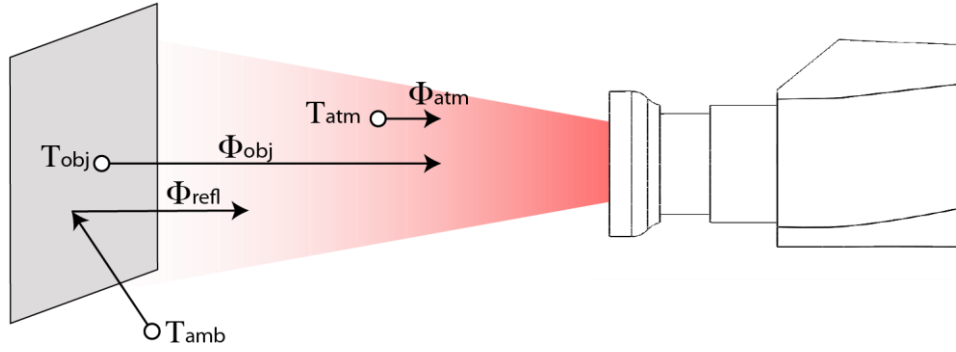


Figura 6.32 – Diagrama genérico dos diferentes fluxos radiativos envolvidos numa medição radiométrica.

$$\phi_{obj} = \varepsilon_{ob} \tau_{atm} F_{bb}(T_{obj}) \quad (6.64)$$

$$\phi_{atm} = (1 - \tau_{atm}) F_{bb}(T_{atm}) \quad (6.65)$$

$$\phi_{refl} = (1 - \varepsilon_{ob}) \varepsilon_{amb} \tau_{atm} F_{bb}(T_{amb}) \quad (6.66)$$

$$\phi_T = \tau_{atm} (\varepsilon_{ob} F_{bb}(T_{obj}) + (1 - \varepsilon_{ob}) \varepsilon_{amb} F_{bb}(T_{amb})) + (1 - \tau_{atm}) F_{bb}(T_{atm}) \quad (6.67)$$

$$\tau_{atm} = e^{-d a} \quad (6.68)$$

em que  $F_{bb}$  corresponde à função de corpo negro, expressa na equação (6.17);  $T_{amb}$  e  $T_{atm}$  são respetivamente as temperaturas de fundo (ou ambiente) e a da atmosfera;  $d$  é a distância entre a óptica e o objecto e  $a$ , o coeficiente de extinção atmosférico.

Na prática, o sistema termográfico gera um sinal proporcional ao fluxo de energia recebido, e a equação (6.67) deve ser reescrita substituindo a contribuição de cada fonte radiativa do modelo de transmissão:

$$S_{out} = \tau_{atm} (\varepsilon_{ob} S_{obj} + (1 - \varepsilon_{ob}) \varepsilon_{amb} S_{bb}) + (1 - \tau_{atm}) S_{bb} \quad (6.69)$$

onde  $S_{out}$  corresponde ao sinal gerado pela total de intensidade da energia radiativa transferida para o sensor de microbolómetros,  $S_{obj}$  corresponde à parcela de sinal relativa à emissão radiativa do objecto e  $S_{bb}$  representa o sinal detectado proveniente de superfícies tipo corpo negro. Este último é tipicamente descrito pela expressão:

$$S_{bb} = \frac{B}{e^{C/T_{amb}} - D} \quad (6.70)$$

na qual B, C e D são parâmetros característicos do conjunto lente, sensor e ROIC que devem ser ajustados para cada equipamento individualmente. Deste modo o sinal gerado no sensor proveniente do objecto pode ser obtido combinando as equações (6.69) e (6.70), resultando em

$$S_{obj} = \frac{S_{out}}{\varepsilon_{ob}\tau_{atm}} - \left[ \frac{1 - \varepsilon_{ob}}{\varepsilon_{ob}} \frac{B}{e^{C/T_{amb}} - D} + \frac{1 - \tau_{atm}}{\varepsilon_{ob}\tau_{atm}} \frac{B}{e^{C/T_{amb}} - D} \right] \quad (6.71)$$

Por fim, tratando-se de um corpo negro em análise numa atmosfera de  $\tau_{atm} = 1$ , o sinal proveniente do objecto corresponde ao total e pode ser descrito simplesmente por,

$$S_{obj} = \frac{B}{e^{C/T_{obj}} - D} \quad (6.72)$$

e consequentemente a temperatura do objecto pode ser aferida através da eq. 6.73),

$$T_{obj} = \frac{C}{\ln(B/S_{obj} + D)} \quad (6.73)$$

### 6.1.9 Instalação e Calibração

O equipamento utilizado foi a câmara termográfica *Xenics Gobi 640*, adquirida com uma pré-calibração para a gama de temperaturas compreendidas entre os 200 °C e os 2000 °C para  $\varepsilon \approx 1$ . O *software* distribuído pelo fabricante, *Xeneth 2.4*, permite ajustar parâmetros como a emissividade local, a nível do *pixel*, a transmissão atmosférica e temperatura ambiente de modo a corrigir as medidas a partir da pré-calibração de acordo com o modelo introduzido anteriormente para a medição quantitativa. Esta correcção pode ser feita simultaneamente à captura de imagens ou numa análise de pós-processamento.

Não obstante as capacidades oferecidas pelo *software*, medidas preliminares, utilizando termopares tipo-S (Pt-Pt) para controlo local da temperatura, mostraram algumas discrepâncias significativas entre os valores de temperatura obtidos, principalmente para as temperaturas mais baixas. Tais discrepâncias devem-se ao facto de o modelo de correcção incorporado, que tem por



base a eq.(6.67), não permitir corrigir efeitos atenuadores ou mesmo aditivos existentes no forno EZ-Ribbon.



Figura 6.33 – Fotografia alusiva ao posicionamento da câmara termográfica Gobi-640 (1) na parede exterior do forno EZ-Ribbon, aqui aberto de modo a perceber a sua posição relativa à região nuclear do forno.

Na geometria adoptada, a câmara termográfica encontra-se fixa à parede externa do forno, Figura 6.33, separada do ambiente interior por uma janela de ZnSe de 5 mm de espessura (Figura 6.35). A transmitância da janela na região espectral de interesse para as aquisições termográficas foi medida por FTIR, tendo-se obtido uma resposta praticamente constante, como se representa na Figura 6.34. A emissividade espectral do ZnSe é desprezável ( $\varepsilon_w \approx 0$ ) para temperaturas superiores a  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  [154].

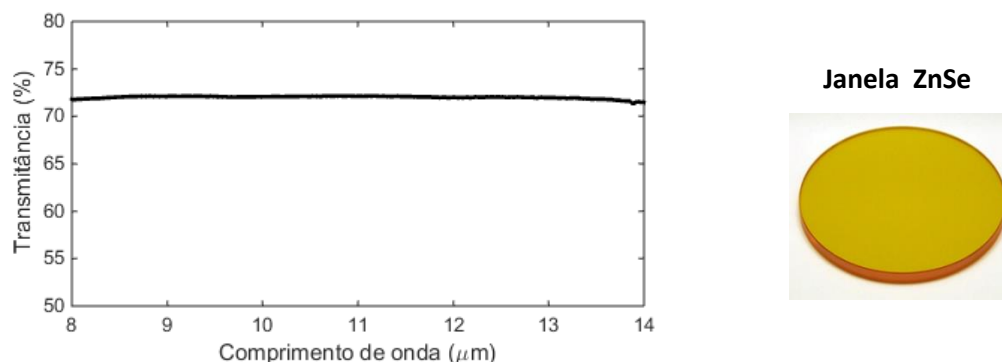


Figura 6.34 – Janela de transmissão IV, constituída por seleneto de zinco, com 50 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, à direita, e respectiva transmitância espectral, medida por FTIR, à esquerda, com  $\langle \tau_w \rangle = 0.723$ .

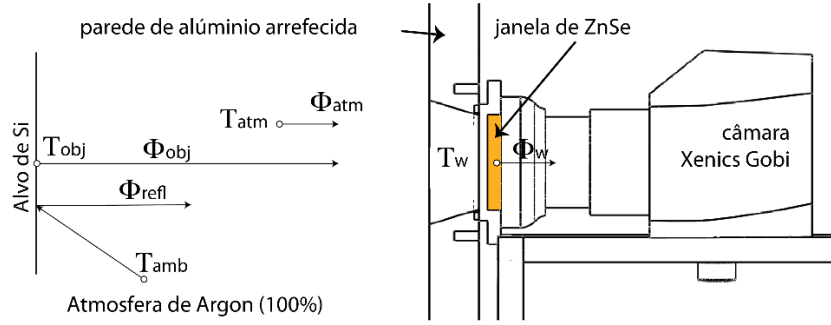


Figura 6.35 – Diagrama geométrico da disposição relativa entre os elementos envolvidos na medição termográfica no sistema EZ-Ribbon.

Uma vez que a atmosfera é constituída exclusivamente por Árgon, a sua contribuição para o fluxo radiante que chega ao sensor pode ser desprezada ( $\tau_{atm} = 1$ ), pois como gás nobre não apresenta absorção no espectro infravermelho. Assim, tendo em conta a atmosfera inerte e as características ópticas da janela de ZnSe ( $\tau_w, \epsilon_w$ ), a equação (6.71) pode ser reescrita simplesmente como:

$$S_{obj} = \frac{S_{out}}{\epsilon_{ob}\tau_w} - \frac{1 - \epsilon_{ob}}{\epsilon_{ob}} \frac{B}{e^{C/T_{amb}} - D} \quad (6.74)$$

Por outro lado, a contribuição aditiva do ambiente envolvente pode ser também desprezada uma vez que o forno EZ-Ribbon é um forno cujo corpo é arrefecido a água. De facto, as paredes de alumínio da cavidade do forno EZ-Ribbon, cuja emissividade espectral hemisférica é de cerca de 0.02 [155] [156] à temperatura média de 18°C a que se mantém as paredes, activamente arrefecidas. Assim, a equação (6.74) pode ser novamente simplificada:

$$S_{obj} = \frac{S_{out}}{\epsilon_{ob}\tau_w} \quad (6.75)$$

De forma complementar, a reflectividade do alumínio é bastante elevada pelo que possíveis reflexões nas paredes e restantes componentes do núcleo do forno deveriam ser contabilizadas. No entanto, a modelação dos factores de vista relativamente aos alvos de silício é extremamente complexa. Por esta razão, e de modo a simplificar o modelo de compensação quantitativa das medidas termográficas, procedeu-se a uma nova calibração, *in-situ*, do sistema.

A nova calibração foi feita com vista à medição exclusiva de temperatura em alvos de silício posicionados na zona de crescimento cristalino no forno reproduzindo as condições experimentais do EZ-Ribbon. Para tal, fabricou-se um bolómetro, constituído por um disco (“bolacha”) de silício

cristalino com 10 mm de diâmetro, que foi aquecido lentamente até uma temperatura próxima da fusão ( $\sim 1385^{\circ}\text{C}$ ), com recurso a radiação de 808 nm emitida por um laser de fibra acoplado a um sistema de deflecção de feixe de dois eixos, ou simplesmente *scanner de laser*, descrito em maior detalhe na secção 6.2.1. A radiação foi distribuída por varrimento circular de alta frequência (20 Hz) de modo a garantir uma distribuição de temperatura homogênea no material. A medição da temperatura foi feita através de um termopar tipo S (Pt10%Rh-Pt, com sensibilidade de  $1.5^{\circ}\text{C}$  na gama de temperaturas entre  $50^{\circ}\text{C}$  a  $1768^{\circ}\text{C}$ ) cuja junção foi acoplada à bolacha de silício através de um orifício, feito no centro da face contrária à exposta ao equipamento termográfico, tal como sugere a Figura 6.36.

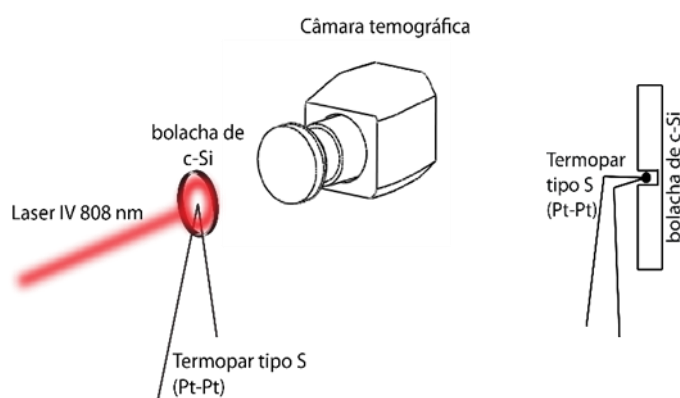


Figura 6.36 - Esquema experimental utilizado na calibração da câmara de microbolómetros para medição de temperaturas em silício cristalino (esquerda). Pormenor da inclusão da junção do termopar tipo S na bolacha de silício de referência (à direita). As proporções não correspondem a nenhuma escala da realidade.

A geometria descrita permite medir a intensidade radiativa dos pontos da superfície do disco adjacentes ao termopar: A Figura 6.37 mostra o bolómetro instalado no forno EZ-Ribbon, de modo a que a face exposta à câmara termográfica coincidisse com a região da fita de silício em estudo durante a operação do sistema.

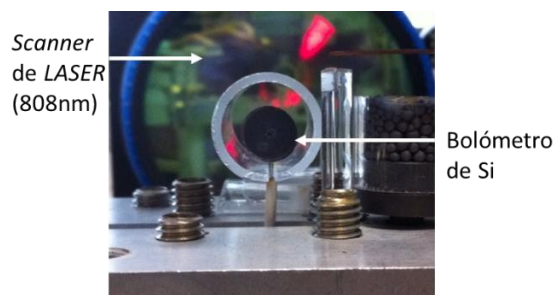


Figura 6.37 – Fotografia da instalação do bolómetro para calibração da câmara termográfica do ponto de vista da mesma.

A aquisição de sinal foi feita a partir do *software* radiométrico, já referido, sem qualquer calibração carregada e configurado para  $\varepsilon_{ob} = 0$  e  $\tau_{amb} = 1$ . Através deste *software* é possível extrair duas variáveis: a radiância ( $L$ ) e Unidades de conversão Analógico-Digital (UAD ou ADU) para cada temperatura medida no termopar. A radiância, proporcional ao sinal gerado pela câmara, é calculada a partir da energia térmica medida no sensor de microbolómetros tendo em conta o sistema óptico da câmara. O sinal relativo a cada temperatura é correlacionado com o integral da curva de *Planck* no domínio de sensibilidade espectral do sensor e normalizada de acordo com a respectiva resposta espectral. A dependência da radiância na temperatura deve respeitar a equação (6.76), convenientemente adaptada a partir de das eqs. (6.74)(6.75):

$$L = \frac{K}{\varepsilon_{ob}\tau_w (e^{C/T} - D)} \quad (6.76)$$

$$T = \frac{C}{\ln\left(\frac{\varepsilon_{ob}\tau_w K}{L} + D\right)} \quad (6.77)$$

nas quais  $K$  representa a multiplicação do parâmetro característico  $B$ , da eq.(6.70), com a resultante do integral da curva de *Planck*.

Neste procedimento de calibração é necessário ter em conta que a magnitude da escala digital de ADUs na medição de temperatura será reduzida quando comparada com o domínio de uma calibração típica, fornecida pelo fabricante, pois habitualmente a gama de temperaturas é atribuída à escala absoluta de ADU (de 16-Bits), com uma magnitude de 65536 valores de modo a maximizar a resolução de acordo com NETD (aproximadamente de 25 mK). Neste caso, a amplitude de temperaturas foi limitada pelo comportamento linear da emissividade espectral do silício, entre os 550°C e a temperatura de fusão, que consequentemente corresponderá a uma menor magnitude de ADUs, conservando a resolução equivalente à sensibilidade máxima do sensor de microbolómetros do equipamento.

O processo descrito para a calibração foi repetido diversas vezes de modo a aferir a reprodutibilidade da técnica de calibração utilizada e a sua sensibilidade à possível variação de propriedades ópticas da superfície do silício ao longo de vários aquecimentos. Na Figura 6.38 encontra-se um termograma adquirido durante o processo de calibração da câmara térmica. No

canto superior esquerdo encontra-se o pormenor da imagem do disco de silício, onde o círculo a negro assinala a região de pixéis, localizados próximo do termopar, utilizados na calibração.

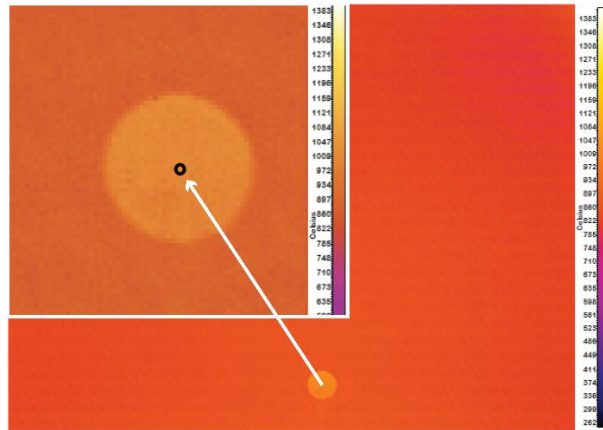


Figura 6.38 – Termograma do disco de silício, adquirido durante o processo de calibração da câmara térmica. O círculo a negro assinala a região de pixéis utilizados na calibração do sistema termográfico.

Como resultado, obtiveram-se as funções expressas nas equações (6.78)(6.79) cujos ajustes aos valores experimentalmente medidos se encontram na Figura 6.39 e Figura 6.40. De acordo com a FT-IR realizada à janela de ZnSe, adoptou-se o valor médio de transmitância de 0.723, e o valor de 0.690 para a emissividade do silício. Estas funções foram implementadas através de um algoritmo de calibração dos termogramas implementado em Matlab®.

$$L(T) = \frac{45621}{0.690 \times 0.723 (e^{1533/T} - 1.467)} \quad (6.78)$$

$$T(ADU) = 0.1474ADU - 2295 \quad (6.79)$$

No decurso das experiências realizadas no forno EZ-Ribbon verificou-se a criação de óxidos de silício, que se depositavam gradualmente nas paredes e na janela de ZnSe, ao longo dos períodos decorrentes entre procedimentos de limpeza. Por esta razão, fez-se um controle esporádico da transmissão espectral da janela de ZnSe, verificando-se que esta variava de forma plana ao longo do espectro IV de sensibilidade termográfica, 8  $\mu\text{m}$  e 14  $\mu\text{m}$ , entre 0.65 e o seu valor máximo. Este parâmetro ( $\tau_w$ ) foi frequentemente corrigido no algoritmo de calibração, na equação (6.78) de acordo com a equação (6.76) de modo a garantir a qualidade das medições quantitativas de temperatura.

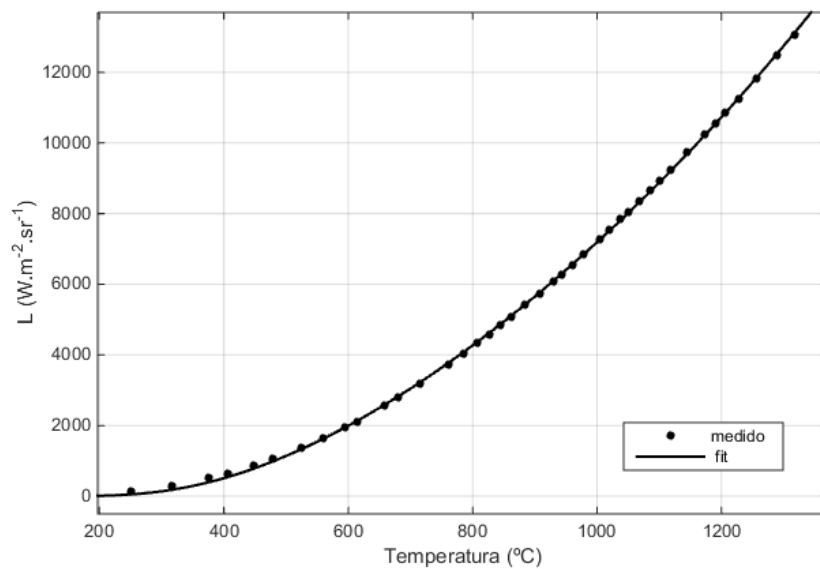


Figura 6.39 – Resposta da radiação, medida com a câmara termográfica Xenics Gobi-640, às temperaturas impostas a um disco de silício por aquecimento radiativo com laser 808 nm. O ajuste representado foi obtido através método dos mínimos quadrados não lineares com  $R^2 = 0.9999$ .

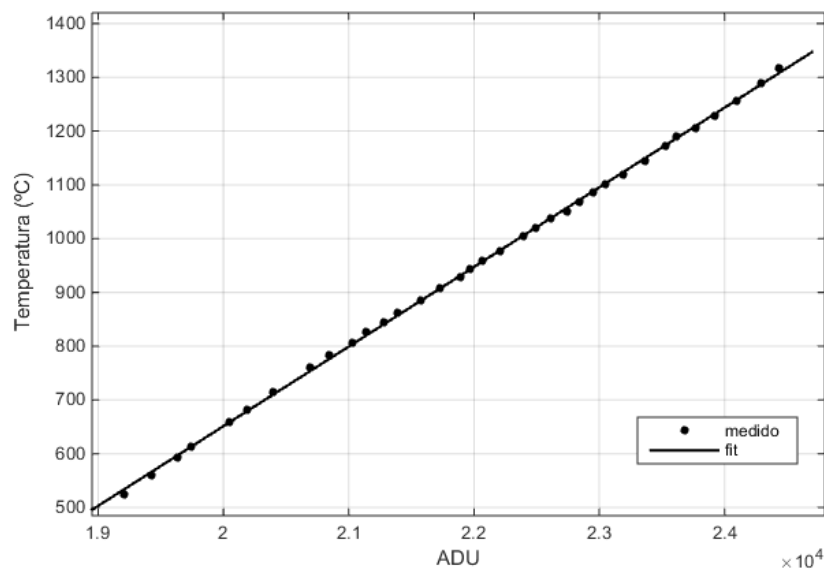


Figura 6.40 – Característica T(ADU) medida durante o processo de calibração da câmara termográfica Xenics Gobi-640. O ajuste representado foi obtido através método dos mínimos quadrados com  $R^2 = 0.9996$ .

## 6.2 Estimulação da zona fundida eléctrica por LASER e Controlo de gradientes térmicos

A substituição da tecnologia de estimulação da zona fundida por *laser*, e a dotação de capacidade de indução térmica de gradientes propícios a um arrefecimento cristalino controlado, teria sido feita idealmente recorrendo a um novo sistema de varrimento *laser*, mantendo o anterior dedicado à fusão dos grânulos de silício uma vez que fora optimizado para o efeito. Porém, devido a limitações orçamentais e tendo este estudo como principal foco o controlo e monitorização da temperatura da fita de silício e não o crescimento cristalino em si, optou-se por adaptar o módulo de fibra *laser* existente à função de varrimento através de um sistema óptico-mecânico (*scanner*), configurado para o efeito, e introduzir um novo sistema de barras de díodos *laser* (Figura 6.41), economicamente mais acessível, em substituição do anterior. No entanto, as adaptações ao forno e as configurações dos novos sistemas *laser*, que se descrevem ao longo das próximas secções, foram feitas sem pôr em causa a operacionalidade do forno EZ-Ribbon.

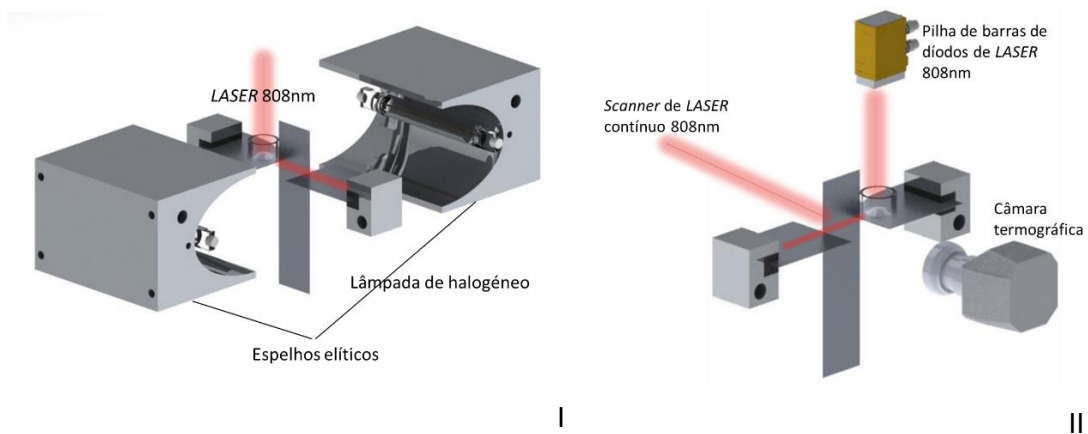


Figura 6.41 – Diagramas conceptuais alusivos à alteração das fontes de potência radiativa.

### 6.2.1 Sistema de varrimento *Laser*

O novo sistema de estimulação térmica da zona fundida eléctrica é constituído pelo módulo de laser, *BrightLase® Ultra 500™* descrito e caracterizado anteriormente, acoplado a uma unidade de deflexão de dois eixos munida de uma lente F-theta, genericamente designada *scanner* ou unidade de varrimento, através de um novo colimador. O sistema permite controlar a localização da incidência e intensidade do feixe laser, focado num plano de área limitada pela abertura da lente, e realizar deslocações da mesma de acordo com trajectos vectoriais previamente programados. Na Figura 6.42, encontra-se representado o princípio de funcionamento e principais componentes do sistema óptico de varrimento laser.

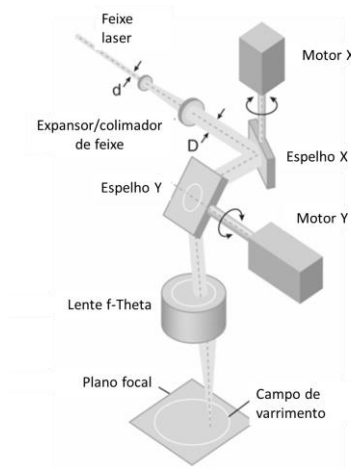


Figura 6.42 – Diagrama representativo do princípio de funcionamento e principais componentes de um sistema óptico de varrimento laser.

O laser à saída da fibra óptica, de abertura óptica de 0.22, é colimado à passagem por um colimador *OZoptics®* (Tabela 6.5) obtendo-se um feixe de 30 mm de diâmetro à entrada da unidade deflectora, *Raylase Turboscan-30*, de modo a compatibilizar a potência radiativa a reflectir com a resistência térmica dos espelhos utilizados. Neste caso, ignorando perdas, a densidade energética à potência máxima do laser é de apenas  $28 \text{ W.cm}^{-2}$ , uma ordem de grandeza inferior ao limite admitido pelos reflectores (Tabela 6.6), assegurando assim a integridade e longevidade do sistema sem necessidade de se recorrer a sistemas de arrefecimento activo, tipicamente de permuta térmica com fluidos.



Tabela 6.5 – Expansor de feixe e colimador *OZoptics®*, utilizado no sistema óptico de varrimento Laser.

Modelo	Distância focal (mm)	Largura de feixe (mm)
HPUCO-2SP,5-808-M-80PX-HP	80	30

Tabela 6.6 – Principais características da unidade deflectora de laser *Raylase Turboscan-30*.

Tipo de revestimento refletor	Dielétrico
Comprimentos de ondas admitidos	780-980 nm
Intensidade de Laser admitida	<500 W.cm <sup>-2</sup> (CW)
Abertura de entrada	30 mm
Deflecção óptica	±0.393 rad
Tipo de controlador Controlo	Digital (protocolo XY2-100)
Tempo de aceleração	0.9 m.s
Velocidade de varrimento máxima	10 m.s <sup>-1</sup>
Velocidade de posicionamento	5 m.s <sup>-1</sup>

À saída da unidade deflectora o feixe torna-se convergente através da passagem por uma lente F-theta com distância focal compatível com a aplicação. As lentes F-theta, para além de corrigir a distorção geométrica específica dos sistemas de deflecção de dois eixos (Figura 6.43), permitem conservar o diâmetro e forma do *spot* do *laser* ao longo do campo de varrimento.

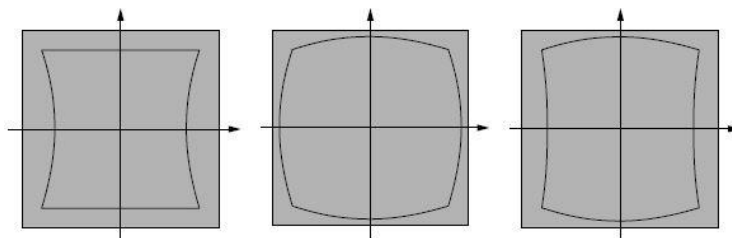


Figura 6.43 – Distorção do campo de varrimento: I. promovida pelo sistema de espelhos XY; II. Promovida por uma lente F-theta; III: resultante da combinação da lente F-theta e o sistema deflector.

## Dimensionamento e caracterização do sistema

No forno EZ-Ribbon, o sistema de varrimento foi inicialmente posicionado de forma a fazer coincidir o plano das amostras com o plano focal da lente F-theta, a 200 mm, e centrado com o ponto central da linha de formação do capilar fundido. A esta distância, o campo de varrimento é suficientemente

amplo para permitir posicionar o laser em qualquer ponto opticamente disponível da fita de silício, 25 mm x 40 mm (desde a localização de formação da zona fundida até ao tabuleiro), sem que ocorram distorções significativas do *spot* do *laser* e permitindo o ajuste do diâmetro deste por afastamento ou aproximação do sistema de varrimento. O campo de varrimento foi estimado em sensivelmente 111 mm x 111 mm, considerando-o um quadrado cuja diagonal (L) é 157 mm de acordo com a eq.(6.81), tendo em conta o ângulo de deflecção máximo (Figura 6.44) dos espelhos deflectores é de ( $\theta=$ ) 0.393 radianos (Tabela 6.6).

$$L = 2f.\theta \quad (6.80)$$

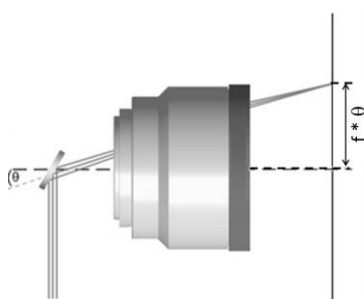


Figura 6.44 – Representação do limite da largura de focagem de uma lente F-theta no plano focal.

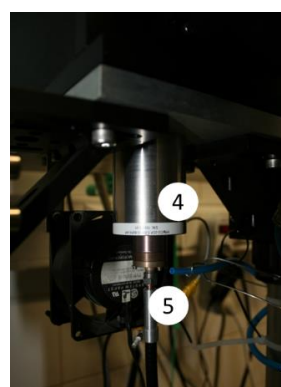
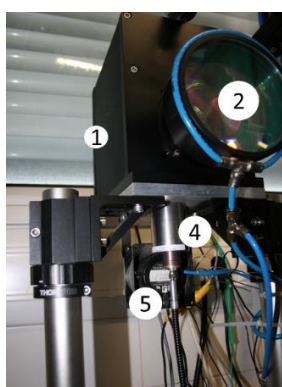
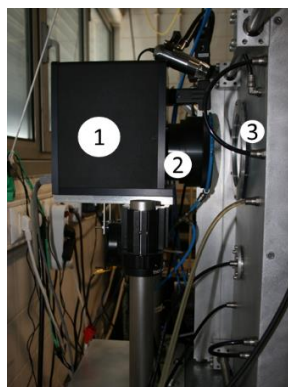
Tabela 6.7 – Características da lente F-theta S4LFT0202/094 do fabricante Sill Optics.

Material	Vidro óptico
Intervalo de c.d.o (nm)	808-980
Transmissão (%)	96
Densidade de potência máxima (GW.cm <sup>-2</sup> )	5
Diâmetro máximo do feixe de entrada (mm)	30
Amplitude angular de varrimento (±°)	19
Distância focal efectiva (mm)	196.9 – 200.4
Distância de trabalho (mm)	237.4-241.7

Na Figura 6.45 encontram-se um conjunto de fotografias I da integração do sistema óptico de varrimento laser no forno Ez-Ribbon. Na vista lateral I é possível verificar a existência de uma nova janela na parede lateral do forno, onde anteriormente se encontrava fixado um dos espelhos elípticos no lado interior. Esta é contituída por quartzo óptico e possui 150 mm diâmetro e 5 mm de espessura. Em II e III, é possível identificar os principais constituintes do sistema, a unidade

deflectora *Raylase Turboscan-30* (1), a lente F-Theta (2) e o colimador *OZoptics®* (5) ao qual se encontra acoplada a fibra óptica proveniente da unidade laser *BrightLase® Ultra 500™*. O terminal da fibra óptica e a janela de quartzo são arrefecidos activamente por convecção forçada através de ar comprimido conduzido através das tubagens azuis visíveis em II: uma com término directo à zona de acoplamento da fibra ao colimador e outra circular, em torno da lente F-theta, que se encontra perfurada na direcção da janela. Em IV e V, o forno EZ-Ribbon encontra-se aberto sendo possível ver o posicionamento do sistema de varrimento óptico de laser relativamente aos restantes componentes do forno, em particular à zona nuclear.

O controlo dos motores dos espelhos deflectores é feito digitalmente através da unidade lógica, *SP-ICE-1 Control Card V2*, por intermédio de um *software* dedicado, o *weldMARK™ 2*. O *software* oferece um ambiente gráfico onde é possível criar ou importar imagens vectoriais. Cada vector é parametrizado com sentido de direcção, velocidade de varrimento, número de ordem na sequência de vectores que constituem a imagem final e velocidade de passagem para o vector seguinte, no que se segue denominado “salto”. Variações da intensidade do feixe *laser* não são, porém, possíveis de programar neste sistema, sendo que é mantida constante ou controlada externamente através do *software* dedicado à fonte de corrente da unidade de *laser*. Depois de totalmente parametrizado, o conjunto de vectores sequenciais é traduzido num ciclo de sinais *PWM* pela unidade lógica que controla os motores dos espelhos deflectores. Este procedimento de programação não permite o controlo directo do varrimento laser, limitando a execução de um varrimento, pré-definido, por cada turno de operação do sistema.



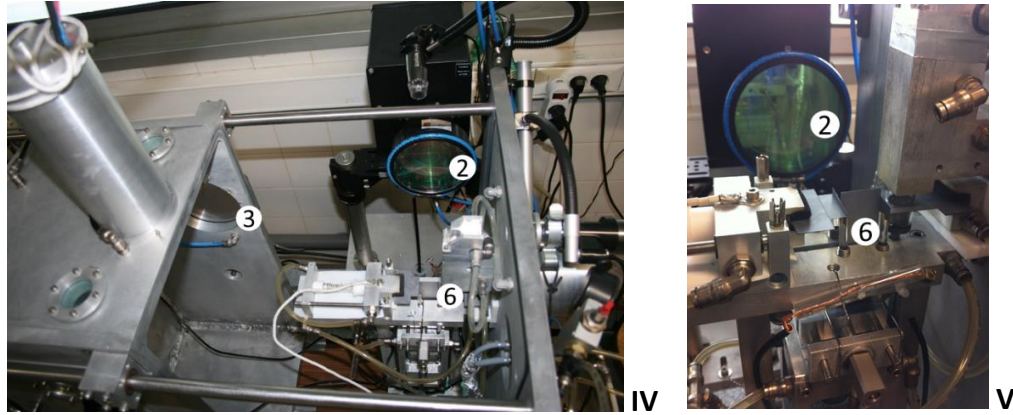


Figura 6.45 – Sistema de varrimento óptico de laser instalado no forno EZ-Ribbon. Legenda: 1 – unidade deflectora de dois espelhos; 2 – lente F-theta; 3 – janela de quartzo; 4 – colimador de feixe; 5 – fibra óptica condutora do Laser de 808 nm. 6 – núcleo do forno/ zona da amostra.

O diâmetro do *spot* do *laser* foi estimado à distância focal ( $f$ ) através da eq.(6.82), na qual o factor 2.44 [157] corresponde a uma constante relacionada com a truncagem do feixe na entrada (pupila) do *scanner* que neste caso não ocorre uma vez que o feixe é colimado com diâmetro idêntico,  $A$  corresponde à abertura da entrada, 30 mm, e  $\lambda$  ao comprimento de onda do feixe, tendo-se obtido 13  $\mu\text{m}$ .

$$D = 2.44\lambda \frac{f}{A} \quad (6.81)$$

Os primeiros testes de um varrimento linear bidireccional com uma velocidade de 5000  $\text{mm.s}^{-1}$  em amostras EZ-Ribbon típicas, fitas de silício multicristalino de 25 mm de largura (Figura 6.46), demonstraram que, para a focagem natural do sistema, a densidade energética obtida promovia a quebra das amostras mesmo para baixas potências de laser. Procedeu-se portanto à desfocagem do sistema de varrimento por aproximação deste ao plano da amostra com o objectivo de obter um diâmetro do *spot laser* aproximadamente de 1 mm. O controlo do diâmetro do *spot* do laser foi realizado de acordo com o procedimento de medida adoptado anteriormente, na secção 4.5.2, a partir de fotografias adquiridas com a câmara microscópio digital Dino-lite®. Para a determinação do diâmetro do *spot* foram considerados três perfis sagitais por fotograma adquirido, representados pelas linhas verticais brancas no gráfico de intensidade relativa de uma das aquisições, como exposto na Figura 6.47. Como resultado, configurou-se o sistema para um *spot* do laser com

diâmetro de 1.097 mm, correspondente à largura a meia altura, e 1.42 mm, para  $1/e^2$  da intensidade máxima (Figura 6.48).

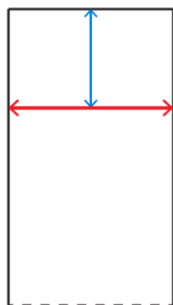


Figura 6.46 – Diagrama vectorial do programa de varrimento *laser* de uma linha transversal fita de silício. (Vector de varrimento bidireccional a vermelho, espaçamento do topo à cota de estimulação da EMZ a azul).

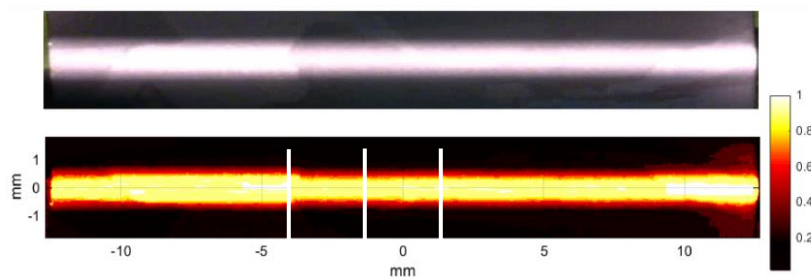


Figura 6.47 – Varrimento linear do laser de 808 nm numa fita de silício multicristalino de 25 mm de largura. Em cima, fotografia adquirida com uma câmara microscópica Dino Lite; em baixo, distribuição da intensidade em unidades arbitrárias.

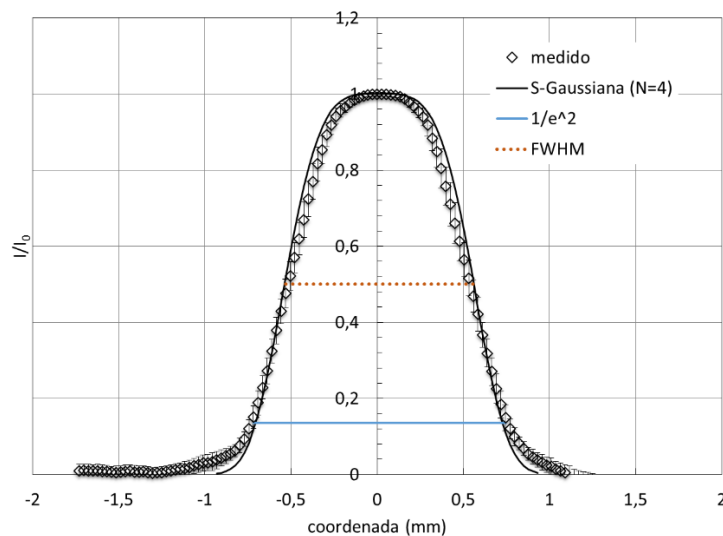


Figura 6.48 – Perfil médio do *spot* do feixe laser medido através de vários cortes transversais de varrimentos lineares em fitas de silício. (FWHM = 1.097 mm; 1.42 mm).

Salienta-se que no fotograma da Figura 6.47 é possível observar duas regiões com evidentes diferenças de largura e intensidade. No lado esquerdo, sensivelmente entre as coordenadas -10 e -3.5 mm, devido a um grão da placa de silício cuja reflectividade superior comparada com a dos adjacentes afectou a medida. No lado direito, junto ao bordo da amostra, a evidente intensidade relativa superior deve-se ao facto de o sistema de varrimento desacelerar nos pontos de inflexão aumentando localmente a energia incidente na amostra. Este caso demonstra a relevância em que os vectores de varrimento sejam perfeitamente centrados com as amostras devendo ser configurados com comprimentos superiores à largura da mesma, em, pelo menos, duas vezes o diâmetro do *spot*, de forma a evitar a criação de pontos quentes junto aos bordos (Figura 6.49). Porém, este procedimento limita a potência total disponível do varrimento *laser*, reduzindo-a em cerca de 15%, quando aplicado às fitas de silício de 25 mm de largura.

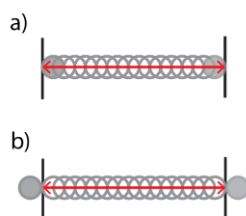


Figura 6.49 – Diagrama alusivo à desaceleração do sistema de varrimento laser nos pontos de inflexão num varrimento bidireccional linear. a) pontos de inflexão no interior do domínio da amostra b) pontos de inflexão no exterior do domínio da amostra.

A potência do *laser* foi caracterizada tendo em conta a atenuação promovida pelos diversos componentes que constituem o sistema de varrimento. Recorreu-se uma vez mais ao sensor de potência radiativa *ThorLabs S322C*, concluindo-se que o sistema óptico integral promove uma atenuação total de 25.6% da potência óptica disponível à saída da fibra óptica. A potência máxima medida foi então de 115 W, significando que o sistema permite irradiar a fita de silício com cerca de 98 W, tendo em conta as perdas devido à rejeição dos pontos de inflexão do varrimento linear.

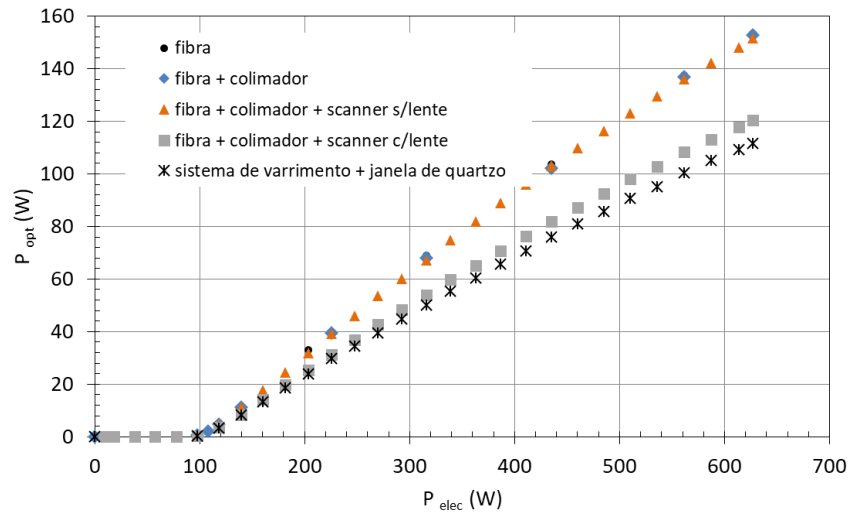


Figura 6.50 – Resposta da potência radiativa do *laser* após passagem dos vários componentes do sistema óptico de varrimento *laser*.

Tabela 6.8 – Atenuações ópticas de conjuntos de vários componentes do sistema óptico de varrimento laser.

Fibra + colimador	0.5%
Fibra + colimador + <i>scanner s/ lente</i>	0.9%
Fibra + colimador + <i>scanner c/ lente</i>	20.2 %
Sistema de varrimento e janela de quartzo	25.6%

## 6.2.2 Controlo de gradientes térmicos

A exploração do conceito de indução de gradientes de arrefecimento nas amostras de silício através do aquecimento localizado de *laser* foi feita através do teste de várias parametrizações do sistema de varrimento, com o objectivo de definir uma sequência vectorial compatível com o proposto na análise de optimização computacional por simulação CFD-FEA (Figura 5.2).

Tal como descrito anteriormente, também na definição de sequências de varrimento, é importante ter em consideração o efeito de sobreaquecimento promovido pela desaceleração dos espelhos nos pontos de mudança de direcção. A Figura 6.51 mostra que no caso da composição de sequências de vectores paralelos, os pontos quentes ocorrem na transição entre estes. Por cada transição, existem duas mudanças de direcção e o percurso vertical entre estas, o qual se denomina por “salto”. Estes pontos mais quentes devem ser evitados formatando os vectores para comprimentos superiores aos 25 mm de largura das amostras, tendo em conta o diâmetro do *spot* do *laser*, tal como descrito

no varrimento linear bidireccional para estimulação da zona fundida. Esta correcção é significativa em termos da quantificação da potência incidente nas amostras, que aqui é uma vez mais considerada como sendo 85% da total disponível, 98W no máximo, tendo em conta o rácio entre a área útil de varrimento e a perda.

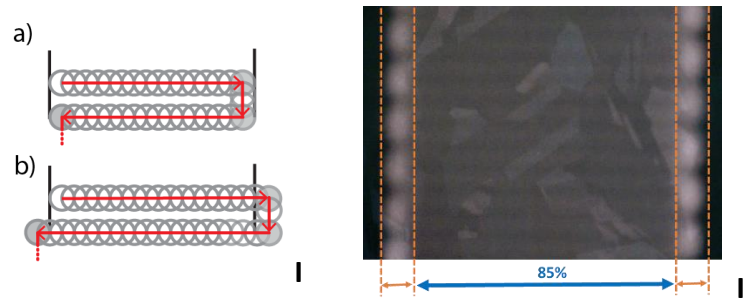


Figura 6.51 – Em I., diagramas alusivos à desaceleração do sistema de varrimento *laser* nos pontos de inflexão lateral aquando da passagem entre vectores paralelos : a) inflexões no interior do domínio da amostra b) inflexões no exterior do domínio da amostra. Em II., fotografia no IV-próximo da situação I.a) numa fita de silício multicristalino.

Dos varrimentos vectoriais avaliados, introduzem-se os três conclusivos que permitiram implementar a proposta de optimização do gradiente de arrefecimento da fita simulada computacionalmente. Na Figura 6.52, apresentam-se os diagramas vectoriais utilizados em dois dos varrimentos, sendo o terceiro composto e que se caracteriza mais adiante. Utilizou-se a mesma potência *laser* (98W) e velocidades de varrimento ( $5000 \text{ mm.s}^{-1}$ ) em todos os ensaios.

O primeiro, aqui denominado por VPS1 (*vectorial path scheme 1*) consiste em 8 vectores unidireccionais espaçados progressivamente de acordo com  $0.5n \text{ mm}$  (com  $n = 0, 1, 2, \dots, 7$ ). O ciclo de varrimento tem início na cota definida para a criação da zona fundida (demarcada pela linha vertical azul no diagrama), desenrolando-se em “zig-zag” até ao último vector, a partir do qual o *laser* salta verticalmente, fora do domínio da amostra, até ao ponto inicial.

O varrimento VPS4, segue o mesmo esquema de espaçamento que o anterior e o simulado mas difere quanto ao percurso entre os pontos inicial e final. Neste caso depois do “zig-zag” descendente (i), o *laser* é feito percorrer a amostra pelo caminho inverso (ii).

O terceiro esquema de varrimento corresponde à composição entre o VPS4 e o varrimento linear bidireccional apresentado na secção anterior, na Figura 6.46. O objectivo consiste no reforço à estimulação da zona fundida, executando três passagens com *laser* no início de cada ciclo de varrimento. A este esquema denominou-se de VPS4wZE.



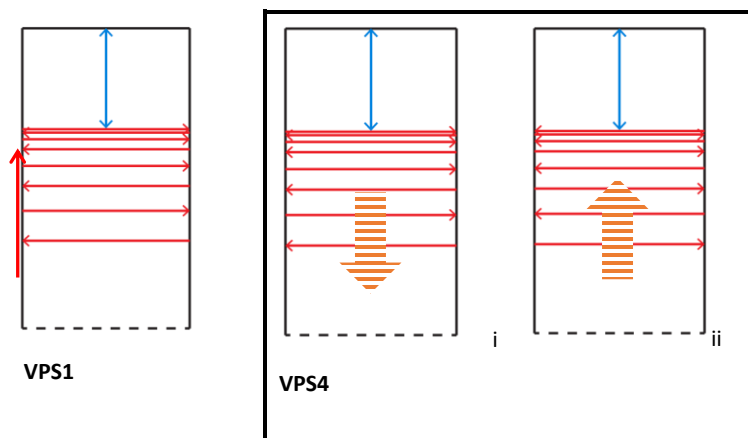


Figura 6.52 – Diagramas de seqüências vectoriais testadas no varrimento *laser* para estimulação de zonas fundidas eléctricas e controlo de gradiente térmico em fitas de silício.

Na Figura 6.53 encontram-se os resultados obtidos para cada esquema de varrimento *laser* imposto às fitas de silício multicristalino no contexto da montagem experimental completa, mas na ausência de aplicação de potencial eléctrico, impedindo assim a formação da zona fundida eléctrica. Dos termogramas é possível concluir que a dupla passagem pelo percurso vectorial no mesmo ciclo, do esquema VPS4, tem um impacto significativo no nível da temperatura alcançado, como se constata através da comparação entre os gradientes estabelecidos ao longo do eixo longitudinal da amostra, presentes na Figura 6.54. Os perfis de temperatura, semelhantes no que se refere à sua forma, apresentam uma diferença de 70° C no pico de temperatura, que se vai reduzindo ao longo do comprimento. Esta diferença, revela que a velocidade utilizada no varrimento e salto entre vectores, 5000 mm.s<sup>-1</sup>, proporciona taxas de renovação das seqüências comparáveis ao tempo característico dos processos térmicos de arrefecimento do material. Quanto à linearização activa do gradiente térmico, como esperado a partir dos resultados obtidos na simulação computacionais CFD-FEA, ao longo do troço irradiado os perfis de temperatura mostram-se bastante lineares ( $R^2 > 0.99$ ). Contudo, apesar da maior densidade de irradiância disponível no início das seqüências de varrimento, os picos de temperatura ocorrem a cerca de 2.5 mm da zona definida para o estabelecimento da zona eléctrica, indicada pela linha vertical tracejada no gráfico ( $y=15$  mm), o que os inviabiliza para estimulação da formação da zona e indução simultânea do gradiente do gradiente térmico. Esta constatação, não inviabiliza porém o recurso a estes esquemas de varrimento após a estimulação da zona fundida eléctrica através do varrimento linear bidireccional apresentado anteriormente, antecedendo a fase de crescimento cristalino.

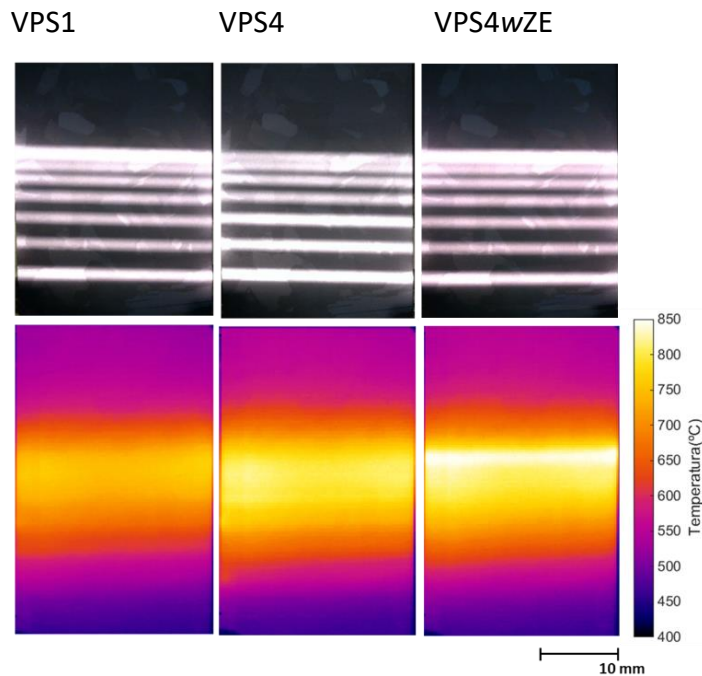


Figura 6.53 – Aquisições no espectro do IV-próximo dos três esquemas de varrimento *laser* (em cima) e respectivos termogramas (em baixo).

Foi precisamente procurando conciliar a promoção da criação da zona fundida eléctrica com o controlo do gradiente térmico na região adjacente usando um único tipo de varrimento que se configurou o terceiro esquema apresentado, VPS4wZE. Logo a partir da análise da Figura 6.53, denota-se uma fina zona transversal de temperatura mais elevada à cota de formação da zona fundida eléctrica. Tal como se confirma no gráfico da Figura 6.55, onde se constata também que o comportamento linear no sentido de cristalização se conserva.

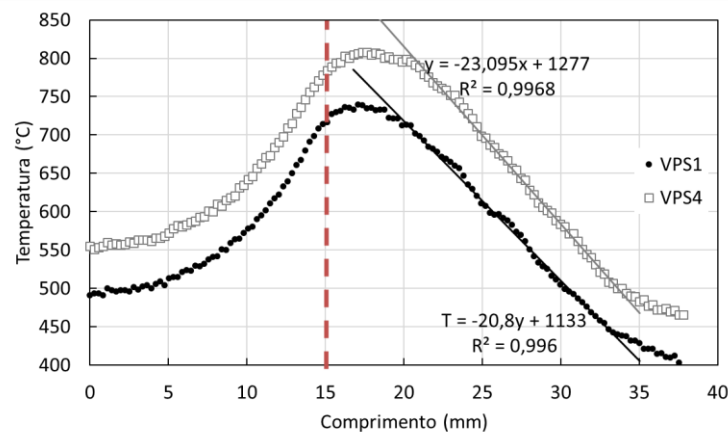


Figura 6.54 – Perfis de temperatura ao longo do eixo longitudinal da amostra para as configurações vectoriais de varrimento *laser* VPS1 e VPS4.

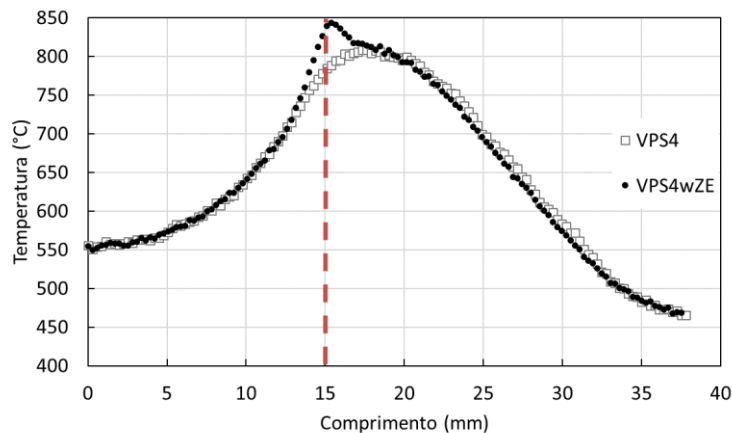


Figura 6.55 – Perfis de temperatura ao longo do eixo longitudinal da amostra para as configurações vectoriais de varrimento *laser* VPS4 e VPS4wZE.

### 6.2.3 Novo sistema de manutenção térmica do “lago”

O novo sistema de aquecimento dos grânulos de silício do “lago” consiste numa pilha de barras *laser*, com emissão espectral igualmente centrada nos 808 nm, dimensionada em termos de potência para a aplicação específica.

O dispositivo, LB-80A06-49CW, fornecido pelo fabricante *Monocroma Laser Diode Devices*, é constituído por díodos emissores associados através de uma técnica de empilhamento por aperto patenteada [158]. Esta técnica evita a soldadura dos díodos *laser* aos eléctrodos, quer na sua associação em barra (paralela) quer em pilha (série), evitando desequilíbrios de potencial eléctrico devido a resistências parasitas e distribuições heterogéneas da temperatura.

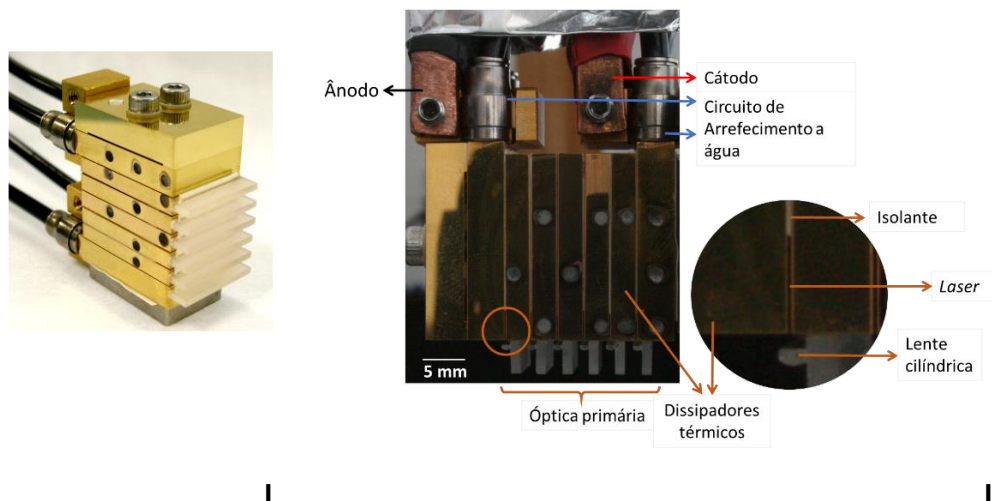


Figura 6.56 – Sistema de pilha *laser* LB-80A06-49CW *Monocrom Laser Diode Devices*, composto por 6 barras *laser* de 808 nm com correcção óptica da divergência do eixo rápido em cada emissor.

A pilha é constituída por seis barras de díodos *laser* (Figura 6.56) com 1 cm de largura e 200  $\mu\text{m}$  espessura, e que apresentam um factor de preenchimento (FF) de 50 % e 50 W potência nominal. Devido à significativa divergência angular da emissão segundo o eixo-rápido,  $30^\circ$ , cada barra possui uma lente cilíndrica com potência suficiente para a reduzir a  $0.33^\circ$ , ficando o eixo lento com  $6.17^\circ$ . A temperatura do dispositivo é mantida por um caudal constante de água que atravessa um sistema de canais de diâmetro milimétrico perfurado nos próprios eléctrodos e dissipadores térmicos. Na instalação do forno EZ-Ribbon a temperatura é monitorizada à saída do sistema de canais de arrefecimento através um termopar tipo K. As principais características do módulo *laser* encontram-se descritas na Tabela 6.9. A alimentação eléctrica foi assegurada pela fonte de corrente *TDK Lambda Genesys* 1K5W 1U (GEN-20-76-1P230/E), controlada através de uma aplicação *LabView™* (Figura 6.57) desenvolvida localmente para controlo de *lasers* de díodo.

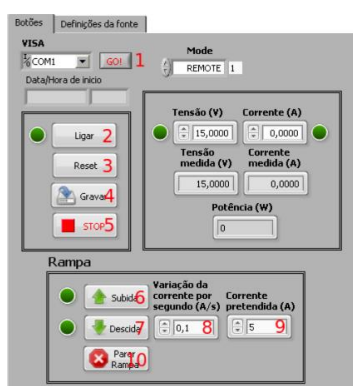


Figura 6.57 – Ambiente gráfico do aplicativo de controlo da fonte de corrente *TDK Lambda Genesys*.

Tabela 6.9 – Características da pilha de barras *laser* LB-80A06-49CW fornecidas pelo fabricante *Monocrom Laser Diode Devices*.

Características ópticas		Características térmicas	
Comprimento de onda	808.5 ± 3 (FWHM) nm	Temperatura de operação	21 °C
Potência óptica total máxima	310 W	Coeficiente térmico de desvio espectral	<0.3 nm/°C
Divergência do eixo rápido	0.33°	Caudal de água para arrefecimento	0.89 L/min
Divergência do eixo lento	6.17°		

Características eléctricas	
Corrente máxima	65 A
Tensão máxima	10 V

## Dimensionamento do sistema

A introdução da pilha de barras *laser* no sistema exigiu ligeiras modificações de forma a adaptar a emissão dos seis feixes a características ópticas semelhantes às do sistema anterior, ou seja, um *spot* do tipo gaussiano com um diâmetro de 13.6 mm e uma potência máxima disponível de 140W. Para validação prévia das alterações recorreu-se novamente aos *softwares Solidworks*, para projecção de novos componentes e simulação mecânica, e o *ray-tracer ZEMAX*, para simulação óptica.

O dimensionamento do sistema óptico de correcção do feixe *laser* foi condicionado, à partida, por constrangimentos de natureza geométrica e de segurança do próprio *laser*. A geometria pré-existente, nomeadamente quanto às dimensões e posição relativas do componente de alimentação de matéria-prima e condução óptica do *laser* ao “lago” (“cachimbo”) não permitiram uma correcção óptica conducente à distribuição ideal. Assim, configurou-se um novo sistema óptico no exterior da câmara do forno, evitando uma reformulação significativa da geometria interna dos componentes nucleares EZ-Ribbon, e permitindo o controlo da atmosfera circundante do *laser*, reduzindo a probabilidade de contaminação dos emissores díodo e óptica primária.

A nova geometria encontra-se representada de forma simplificada na Figura 6.58, cujas fotografias da implementação se encontram na Figura 6.62. Essencialmente, substituiu-se a janela de

transmissão óptica do topo do forno e respectivo anel de aperto por uma lente cilíndrica plano-convexa de 1" de diâmetro e 500 mm de distância focal, e um novo componente de alumínio que proporciona, simultaneamente, o posicionamento da lente e a estanquicidade do forno, servindo ainda de suporte para o novo dispositivo *laser*; adaptou-se o componente “cachimbo”, aumentado a sua reflectividade interior através da introdução de um tubo de quartzo revestido internamente com uma película reflectora de alumínio (de reflectividade de 99% na região do infra-vermelho), Figura 6.59; e substituíram-se a lâmina de quartzo e janela de transmissão (Figura 4.47) por lamelas de quartzo com o objectivo de aumentar a transmitância à radiação *laser*.

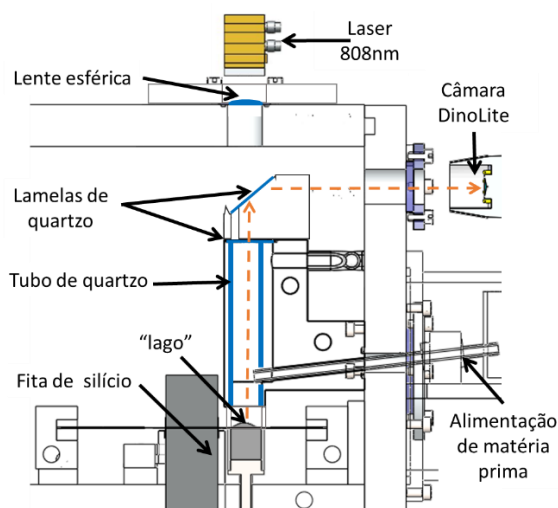


Figura 6.58 – Diagrama componentes ópticos envolvidos no sistema de aquecimento do “lago”.

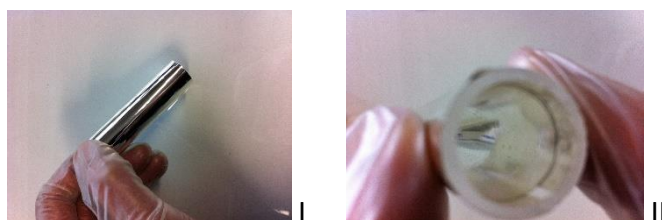


Figura 6.59 – Revestimento reflector do tubo interior do componente “cachimbo”. I – película reflectora 3M [159]; II – tubo de quartzo revestido internamente com I.

A simulação *ray-tracing* do sistema foi executada em *ZEMAX* sobre o modelo tridimensional simplificado, Figura 6.60, no qual se atribuíram as características ópticas às superfícies e lente de acordo com a sua real constituição não contemplando o seu estado actual de polimento ou possíveis depósitos de óxidos. Obteve-se uma potência máxima de 193 W, distribuída no círculo interior do

anel de quartzo de 16 mm de diâmetro de forma não homogênea (Figura 6.61), denotando-se um padrão estriado e a truncagem do *spot* na orientação do comprimento do eléctrodo de silício.

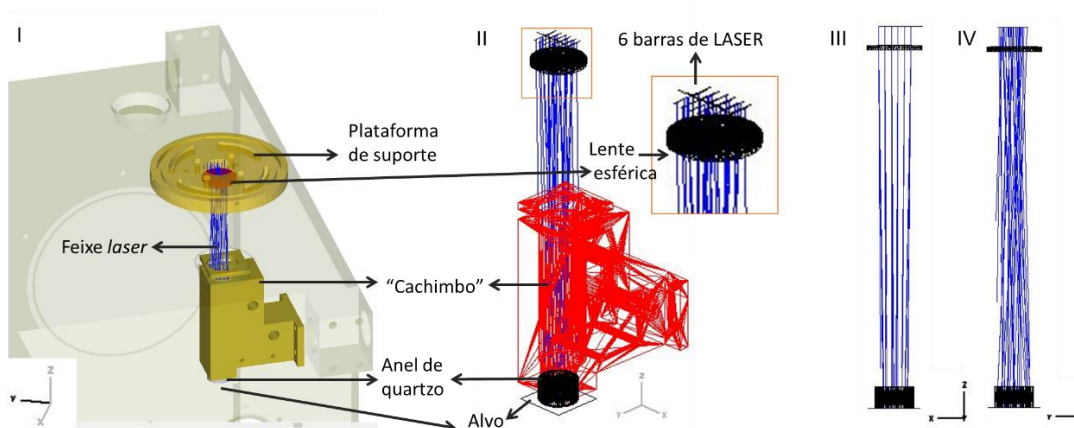


Figura 6.60 – Representação simplificada do sistema óptico simulado em ZEMAX. Nos diagramas de raios II e IV ocultaram-se todos os componentes à excepção da lente esférica e anel de quartzo do “lago”.

O perfil de intensidade radiativa, apresentado na Figura 6.61, relativo à linha central e perpendicular à orientação da disposição das barras *laser* (a tracejado no mapa de intensidades), mostra que a esteriação corresponde apenas a quatro picos de radiação com amplitudes inferiores a 7.5% da intensidade máxima. Estas ocorrem ao longo de uma extensão de 10 mm, cuja intensidade média é de  $113 \text{ W.cm}^{-2}$ .

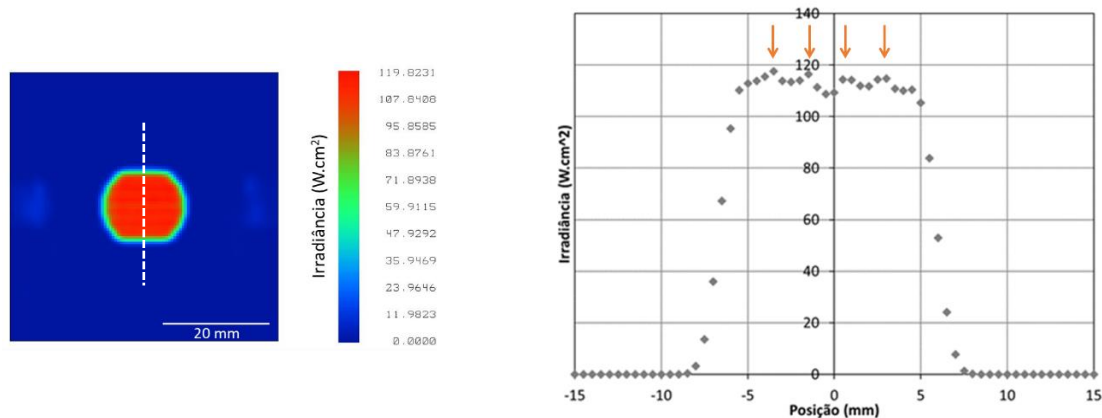


Figura 6.61 – Resultado da simulação *ray-tracing* do sistema de barras *laser*.

A largura do feixe, nesta direcção, foi estimada em 12.5 mm considerando os valores com intensidade superior a  $I_0/e^2$ . No eixo perpendicular, a largura da distribuição é limitada pelo anel de quartzo, sendo que segundo o critério anterior, foi estimada em 13.2 mm.

Apesar do resultado do modelo simulado em termos da forma do *spot laser* não corresponder exactamente à que se dispunha com o sistema *laser* acoplado a fibra óptica, considerou-se a sua implementação viável. Por um lado, pelo facto de a potência máxima estimada ser superior à pretendida, deixando portanto margem para possíveis atenuações. Por outro lado, pelo facto de apesar de não se ter alcançado um *spot* de característica *gaussiana*, a sua largura na direcção da formação do capilar de ligação à zona fundida ser muito próxima ao diâmetro do *spot* anterior, 13.4 mm.

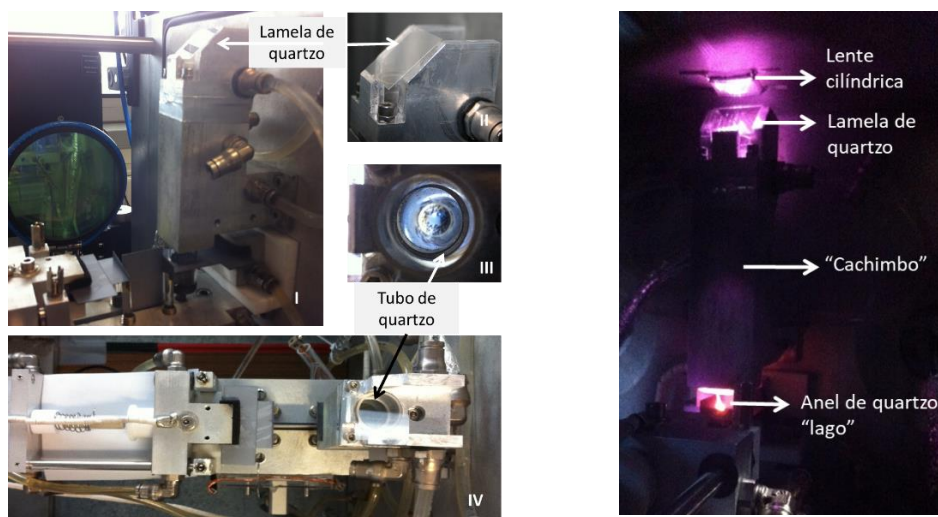


Figura 6.62 – Fotografias do sistema de transmissão do *laser* de aquecimento do “lago” após adaptações.

Na implementação no forno EZ-Ribbon, a pilha de barras *laser* foi fixa numa estrutura vertical (Figura 6.63) e incluída numa cápsula de alumínio que durante a operação do laser é mantida sob pressão com atmosfera de azoto de forma a evitar a deposição de partículas nos elementos ópticos do sistema. Esta cápsula possui também a função de impedir reflexões radiativas para o exterior e foi devidamente etiquetada com a informação do comprimento de onda do laser, servindo assim como elemento de protecção humana e prevenção de risco à exposição.



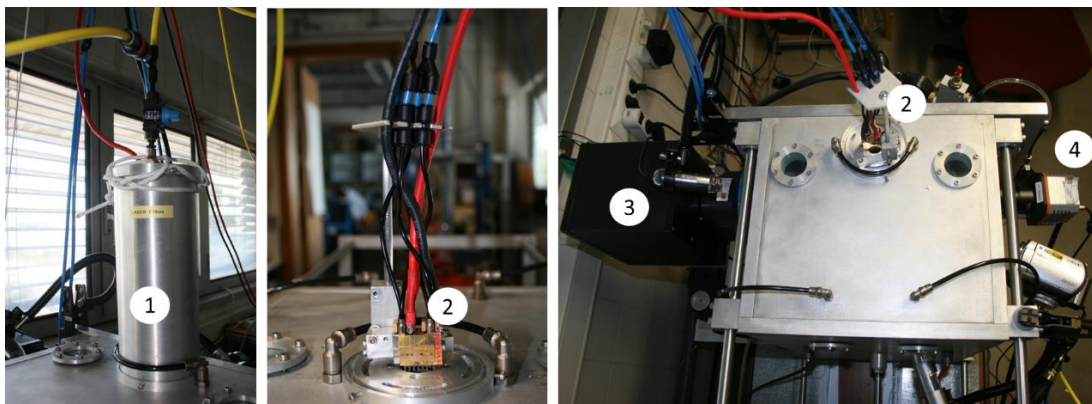


Figura 6.63 – Fotografias alusivas à integração da nova pilha de barras laser na estrutura exterior do forno EZ-Ribbon. 1- Cápsula de proteção; 2- Pilha de barras *laser Monocrom* e estrutura de fixação; 3- Sistema de varrimento *laser*; 4- Câmara termográfica *Xenics Gobi-640*.

### Caracterização do sistema

A caracterização da pilha *laser* LB-80A06-49C foi realizada recorrendo-se uma vez mais ao sensor de pilha térmica ThorLabs S322C para medição da potência radiativa e à resposta da fonte de corrente para a caracterização eléctrica. Devido à divergência significativa dos feixes (Tabela 6.9) após a óptica primária, foi impossível medir a característica óptica pelo que é aqui utilizada a fornecida pelo fabricante na comparação com o desempenho da pilha *laser* quando integrada no sistema EZ-Ribbon. Assim procedeu-se à medida por via da interposição da lente plano convexa ( $f = 500$  mm) entre a pilha laser e o sensor térmico, de forma a compatibilizar a largura do feixe com a zona activa deste último, e à medida com o sistema de condução radiativa completo.

Na Figura 6.64, é possível confirmar o padrão estriado na distribuição radiativa que se estimou por simulação (Figura 6.61), assim como uma inesperada assimetria na distribuição da radiação relativamente ao eixo horizontal central, no referencial da fotografia, justificada pelo desalinhamento da lente cilíndrica de correcção primária do eixo rápido do díodo extremo correspondente, que se veio a confirmar por inspecção óptica da pilha *laser*. Do ponto de vista eléctrico, verificou-se uma corrente de arranque de 20A (Figura 6.65), sensivelmente aos 200W eléctricos, confirmando a operacionalidade de todas as seis barras *laser*, apesar do desalinhamento contribuir para uma redução da potência radiativa disponível, somando-se assim a um conjunto com perdas relativas às atenuações e reflexões promovidas pelos restantes elementos do sistema óptico.

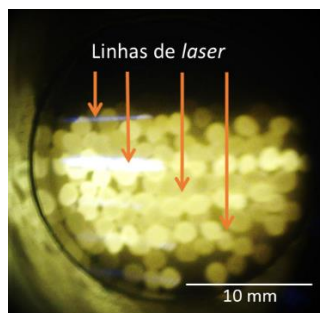


Figura 6.64 –Spot laser sobre os grânulos de silício no reservatório de alimentação.

Assim, a eficiência máxima de conversão óptica de 48% estimada a partir da característica fornecida pelo fabricante, é reduzida para 21.7% à passagem pela lente plano-convexa e 17.7% através sistema completo (Figura 6.66), sendo possível obter 140W ópticos para a corrente máxima. Este valor corresponde apenas a cerca de 73% do obtido em simulação, igualando a potência máxima disponível com o anterior sistema *laser*.

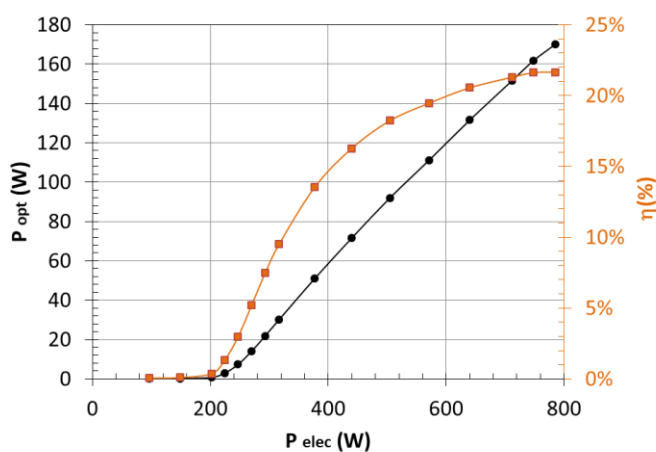


Figura 6.65 – Resposta experimental da potência radiativa da pilha *laser monocrom* LB-80A06-49C após convergir através de uma lente plano-convexa de quartzo ( $D= 2.54 \text{ mm}$ ;  $f = 500 \text{ mm}$ ) relativamente à potência eléctrica e respectiva eficiência de conversão óptica.

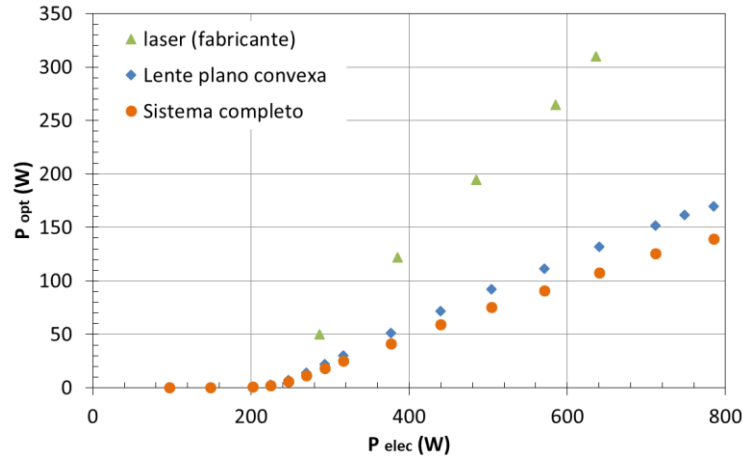


Figura 6.66 – Perfis de potência radiativa da pilha *laser monocrom* LB-80A06-49C.

### 6.3 Análise experimental

Como sugerido anteriormente, na secção 5.2, para além das alterações do sistema directamente relacionadas com a adaptação dos sistemas de irradiação a *laser* e de monitorização da temperatura por termografia, foram introduzidas outras alterações. Nomeadamente, com o objectivo de melhorar a estabilidade mecânica do eléctrodo móvel, o tabuleiro de suporte foi redesenhado de forma a acomodar uma nova estrutura de guia do eléctrodo móvel, também ele readaptado (Figura 6.67). A estrutura guia possui dois varões de aço inoxidável, de diâmetro calibrado, que restringem o movimento do eléctrodo móvel a deslocações horizontais na direcção da amostra de silício evitando oscilações rotacionais em qualquer outra direcção. O acondicionamento do eléctrodo aos varões guia foi feito recorrendo a anéis cerâmicos de expansão volúmica desprezável para as condições de temperatura de trabalho. O sistema de molas utilizado anteriormente foi também substituído por um único êmbolo de mola, de pressão ajustável por compressão da mesma, calibrado para exercer a força mínima suficiente para garantir o contacto eléctrico entre os elementos de silício (força de cerca de 10 *gf*, medida com o mesmo sensor de pressão utilizado na medição da força da mandíbula pneumática, secção 4.4). Todas as alterações foram feitas assegurando a geometria e posicionamento originais dos elementos do silício, à excepção da posição inicial da fita que, na ausência de suporte superior, passou a contar com apenas 15 mm acima da zona de formação do capilar fundido (Figura 6.68).

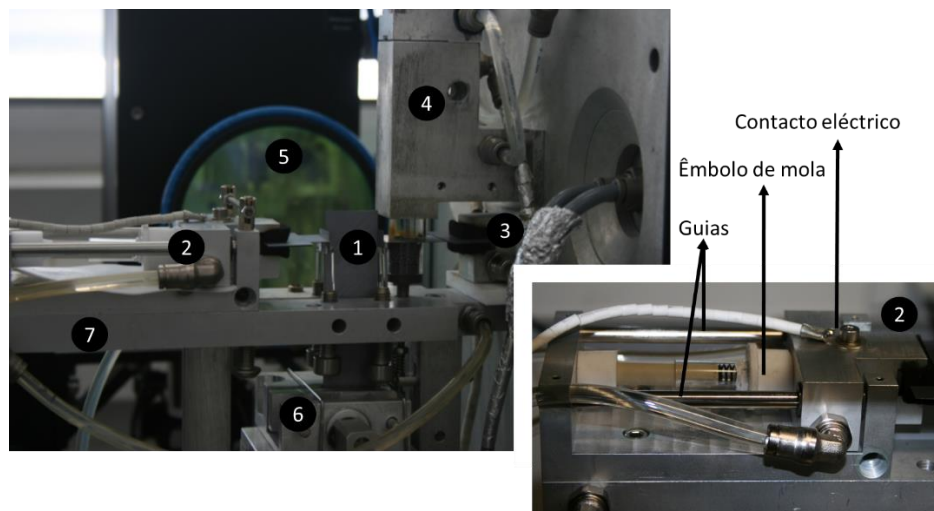


Figura 6.67 – Fotografia do núcleo do forno EZ-Ribbon. Legenda: 1- Elementos de silício; 2- eléctrodo móvel; 3- eléctrodo fixo; 4 - Condutor de *laser* e canalizador de alimentação do “lago” (Cachimbo); 5 - Sistema de varrimento óptico de *laser*; 6 – Suporte inferior (“mandíbula”); 7 – Tabuleiro de suporte.

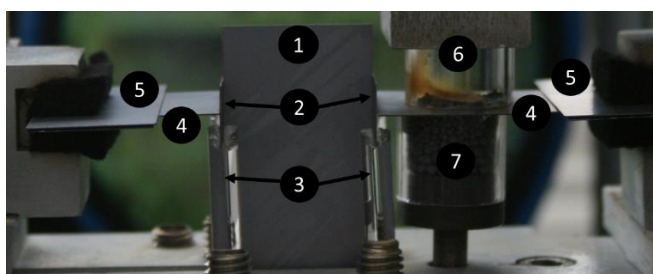


Figura 6.68 – Pormenor da arquitectura dos componentes de silício e envolventes. Legenda: 1 – fita de Si; 2- placas intermédias de Si; 3 – suportes de quartzo; 4 – eléctrodo de Si; 5- dissipadores térmicos de Si; 6 – reservatório de grânulos de Si; 7 – reservatório térmico de grânulos de Si.

Quanto ao procedimento experimental, este foi apenas adaptado quanto às operações correlacionadas directamente com os novos mecanismos de monitorização temperatura e aquecimento radiativo, tendo-se mantido o procedimento de preparação dos elementos de silício e controlo atmosférico. Em todos os ensaios realizados, a monitorização termográfica foi assegurada a partir do instante inicial das rampas de aquecimento radiativo. Estas, por sua vez, foram sendo definidas ao longo da actividade experimental, assim como o gradiente de injeção de corrente eléctrica, tendo em conta a percentagem de sucessos na criação e estabilização da zona fundida eléctrica e estabelecimento de contacto entre esta e o “lago”, através do capilar fundido na superfície do eléctrodo fixo. Nestes casos, nos quais não ocorreram quebras da fita e/ou de outro elemento de silício, o sistema mostrou-se bastante reprodutível.

Em ambos os esquemas de varrimento *laser*, conseguiu-se estimular a criação de um capilar fundido ao longo da largura da amostra e garantir a sua ligação com o reservatório de alimentação, “lago”. Contudo, não se encontrou uma correcta parametrização conjugada do mecanismo de transporte de massa (velocidade de deslocação da fita, sobrepressão gasosa do “lago” e taxa de alimentação de grânulos de silício), tendo-se verificado apenas pequenas injeções de silício fundido na zona de crescimento que proporcionaram crescimentos cristalinos inferiores a 2 mm.

De acordo com a estratégia de optimização do processo térmico explorado computacionalmente, abordam-se as principais conclusões do estudo experimental da estimulação da zona fundida eléctrica com vista ao crescimento cristalino recorrendo à irradiação localizada por varrimento *laser*, com e sem condicionamento do gradiente térmico de arrefecimento. Mantendo as denominações anteriores, “irradiação linear”, refere-se ao aquecimento radiativo apenas segundo a linha de formação da zona fundida eléctrica (Figura 6.46), e “gradiente induzido” (Figura 6.52) corresponde ao esquema de varrimento de vectores progressivamente espaçados sobreposto ao de varrimento linear. Apesar de se ter conseguido estabelecer o capilar fundido com recurso a todos os esquemas de controlo activo do gradiente térmico, verificou-se maior instabilidade na linearidade da zona fundida com os VPS1 e VPS4, pelo que os resultados aqui apresentados se referem apenas ao VPS4wZE.

### 6.3.1 Estimulação da zona fundida eléctrica

Em termos de injeção de potência no sistema de placas de silício multicristalino, estabeleceram-se procedimentos bastante semelhantes, para ambas as configurações de estimulação radiativa, em termos de sequenciação e tempos de aquecimento até ao estabelecimento da zona fundida na fita, conectada com o “lago”. O aquecimento da fita foi tipicamente realizado aplicando uma rampa crescente de corrente, ao *laser* de varrimento, de  $1.5 \text{ A} \cdot \text{min}^{-1}$  após a aplicação inicial da corrente de arranque (10A). No caso do aquecimento dos grânulos de alimentação do “lago” estabeleceu-se uma taxa de  $4 \text{ A} \cdot \text{min}^{-1}$ , partindo dos 20A característicos ao arranque da pilha de díodos *laser*. A corrente eléctrica foi aplicada a uma taxa de  $2 \text{ A} \cdot \text{min}^{-1}$ , a partir do momento em que a condutividade eléctrica da fita se torna significativa, permitindo o controlo em corrente do aquecimento por efeito

de Joule. Tal como no procedimento protocolar anterior, limitou-se inicialmente a fonte de potência eléctrica a 0.5A de forma a evitar o aumento catastrófico da potência eléctrica nos elementos de silício.

Na Figura 6.69 mostra-se uma sequência de termogramas registados durante a formação da zona fundida eléctrica utilizando o método de estimulação por irradiação linear. Os termogramas mostram a típica formação da zona fundida eléctrica, que começa por fundir até à superfície da fita nos pontos de maior densidade energética, neste caso nos bordos, devido à concentração forçada de corrente que ocorre nessa zona por razões geométricas. De seguida, a fusão ocorre no centro da amostra, onde a concentração de corrente eléctrica é superior devido ao condicionamento térmico, e propaga-se ao longo de toda a largura da amostra à medida que se aplica maior intensidade de corrente eléctrica.

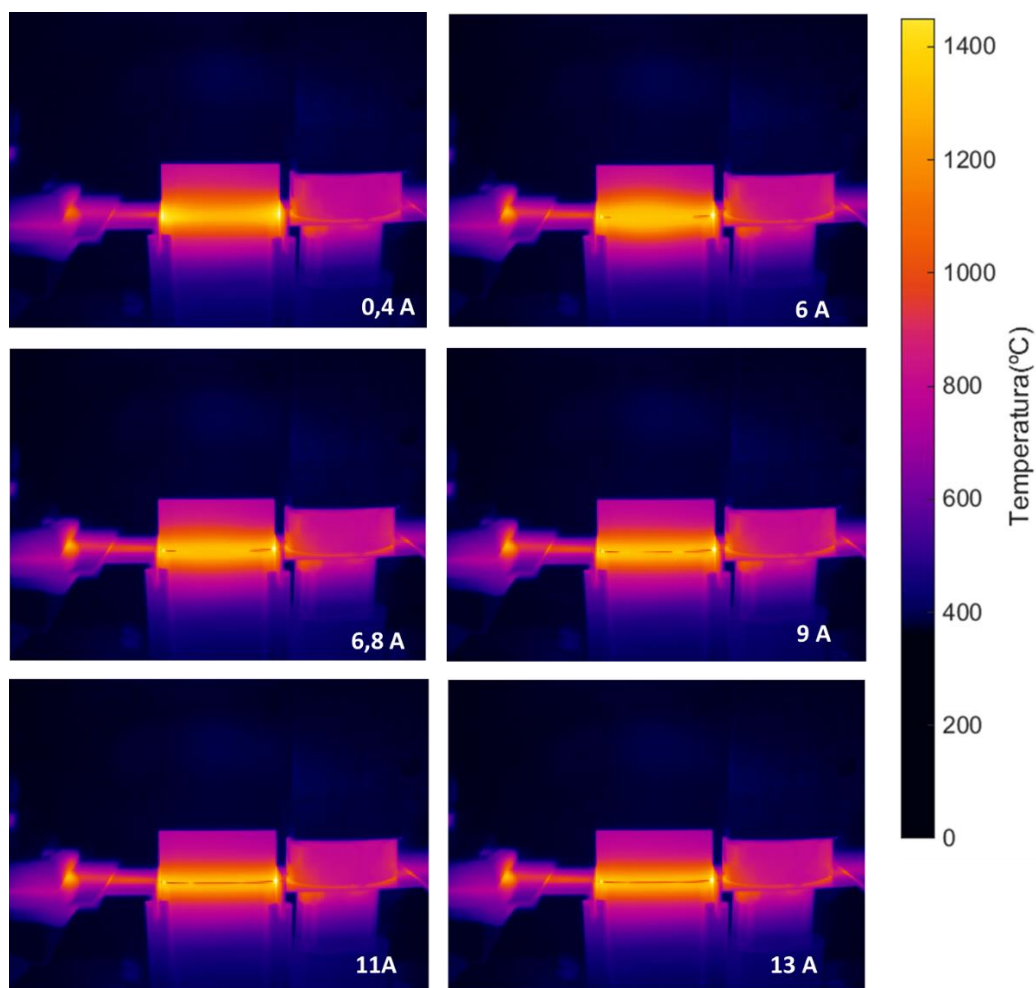


Figura 6.69 – Sequência de termogramas registados durante a formação da zona fundida eléctrica através do processo EZ-Ribbon com estimulação radiativa por varrimento linear de *laser* de 808 nm.

Ainda que não válida para análise quantitativa, devido à significativa variação da emissividade para maiores ângulos emissivos, a informação termográfica dos restantes elementos de silício permite identificar claramente o gradual acentuamento dos gradientes térmicos nos eléctrodos e placas dissipadoras, revelando a importância da sua geometria no procedimento. É possível também constatar, através do anel de quartzo, o gradiente térmico estabelecido ao longo do reservatório de grânulos de silício, abaixo da zona de criação do “lago”, cuja função é a de reduzir as tensões termo-mecânicas no eléctrodo fixo e, simultaneamente, impedir a fusão do mesmo. Já o “lago”, é aqui impossível de avaliar pois, nesta nova configuração do forno, optou-se por introduzir um anel de alumina (Figura 6.70) em torno do de quartzo, que confina o “lago”, com o objectivo de reduzir as perdas radiativas e convectivas, maximizando a disponibilidade energética para a fusão do material de alimentação da zona fundida.



Figura 6.70 – Isolamento térmico do reservatório de quartzo do “lago” com recurso a um anel de alumina.

Em termos de potência necessária à estimulação da zona fundida eléctrica, nesta configuração do forno EZ-Ribbon, verificou-se ser inferior tal como esperado devido ao aumento de eficiência do mecanismo de aquecimento local radiativo. Em ambas as sequências de varrimento *laser* verificou-se o estabelecimento do capilar fundido para valores médios de corrente eléctrica, compreendidos entre 12A e 13A (Figura 6.73, Figura 6.75 e Tabela 6.10), reduzindo a potência necessária à estimulação da criação da zona fundida eléctrica em cerca de 35% relativamente ao que acontecia na geração anterior de forno EZ-Ribbon. Porém, para este nível de potência de aquecimento de Joule, as zonas fundidas apresentaram-se sempre muito estreitas, cerca de 0.5 mm (Figura 6.71), sem que se tenha constatado a efectiva ligação das mesmas ao capilar de ligação ao “lago” de alimentação, através da placa intermédia. Por esta razão, aumentou-se invariavelmente a potência



do sistema para que tal se verificasse. Com este aumento da potência eléctrica, observou-se também um considerável alargamento da zona fundida, tipicamente para cerca de 1 mm.

No caso do varrimento de irradiação linear, elevou-se a injeção de corrente eléctrica até valores compreendidos entre 16-17 A, representando um aumento de cerca de 55W no sistema.

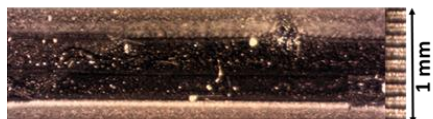


Figura 6.71 – Região central, de 3.45 mm de largura, de uma zona cristalizada electricamente numa fita de silício multicristalino de 25 mm de largura e 240  $\mu\text{m}$  de espessura.

Com a sequência vectorial de varrimento *laser* para controlo do gradiente térmico, foi sempre necessário elevar a corrente injectada para além dos 20A, aumentando significativamente a potência total injectada no sistema, que apesar de inferior, se aproxima a cerca de 90% da potência utilizada na configuração anterior do forno. Justifica-se a necessidade deste aumento da corrente eléctrica com o provável espalhamento das linhas de corrente na região de arrefecimento controlado, tal como sugerem os respectivos resultados da simulação computacional executada para esta configuração. Na Figura 6.72, mostra-se uma zona cristalizada proveniente de um ensaio típico no qual se aplicou este método, que possui uma largura de 1.1 mm e onde é possível verificar a assinatura de injeção de novo material (à direita), caracterizada por um volume superior de material no lado de injeção, que se propaga ao longo de todo o eixo transversal da zona.

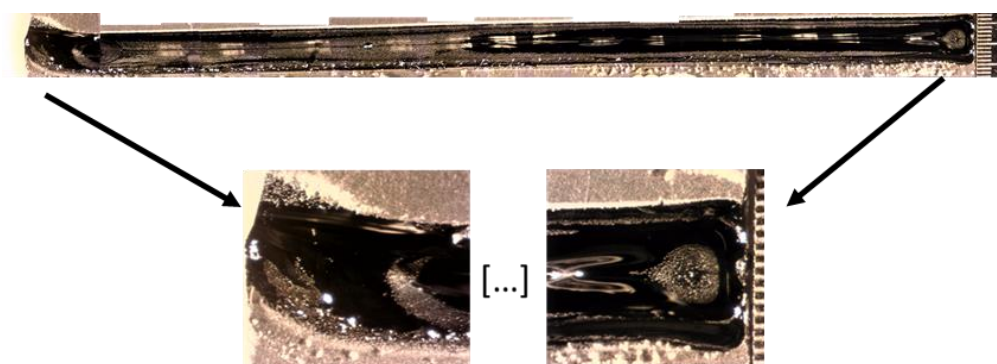


Figura 6.72 – Região cristalizada, de uma fita de silício multicristalino de 25 mm de largura e 240  $\mu\text{m}$  de espessura, através de zona fundida eléctrica no processo EZ-Ribbon. (escalas com graduação micrométrica)

Em ambos os procedimentos, aplicaram-se potências máximas de aquecimento radiativo, de 98W na fita e de 139 W no “lago” (Figura 6.74 e Figura 6.76).



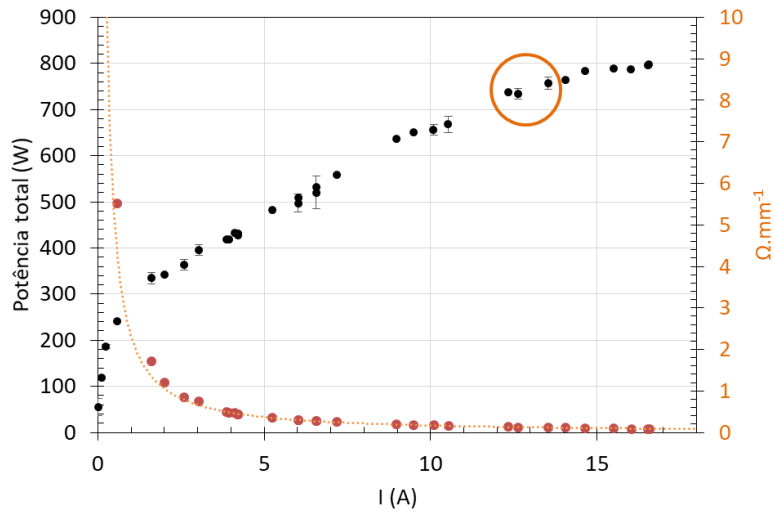


Figura 6.73 – Perfil de potência total aplicada ao sistema EZ-Ribbon em relação à corrente eléctrica injectada nos eléctrodos e respectiva variação da resistividade linear ao longo dos elementos de silício para a configuração de aquecimento radiativo por irradiação linear.

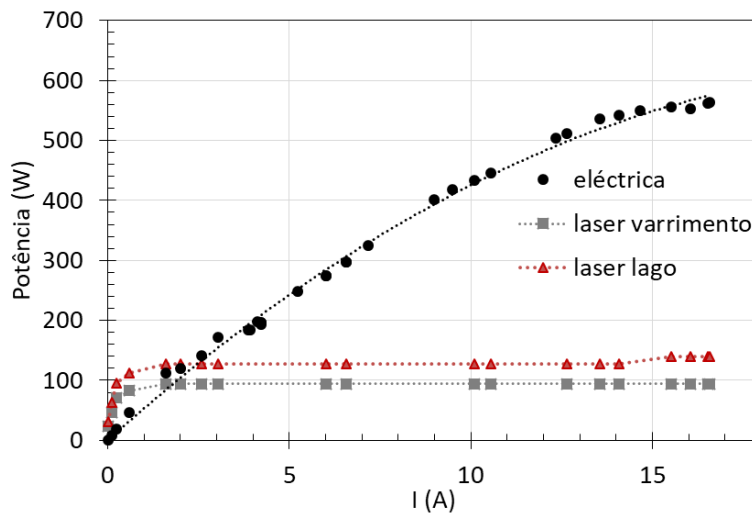


Figura 6.74 – Perfis das várias fontes de potência aplicada ao sistema EZ-Ribbon em função da corrente eléctrica injectada nos eléctrodos para a configuração de aquecimento radiativo por irradiação linear.

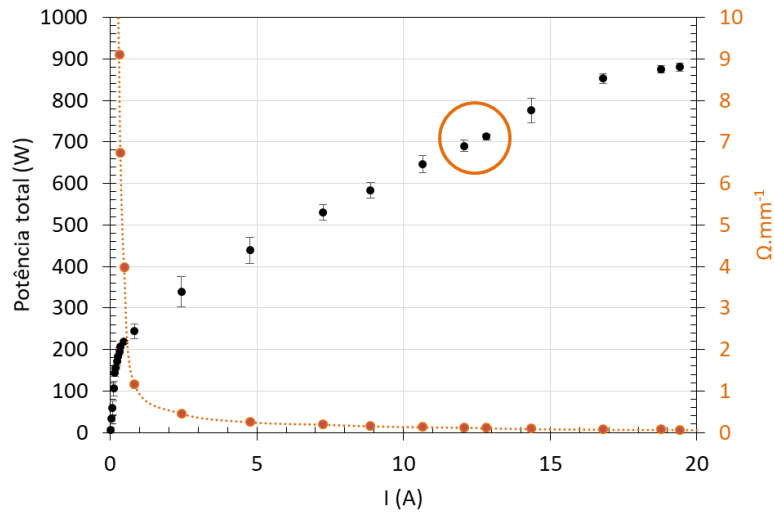


Figura 6.75 - Perfil de potência total aplicada ao sistema EZ-Ribbon em função da corrente eléctrica injectada nos eléctrodos e respectiva variação da resistividade linear ao longo dos elementos de silício para a configuração de indução de gradiente térmico por varrimento *laser*.

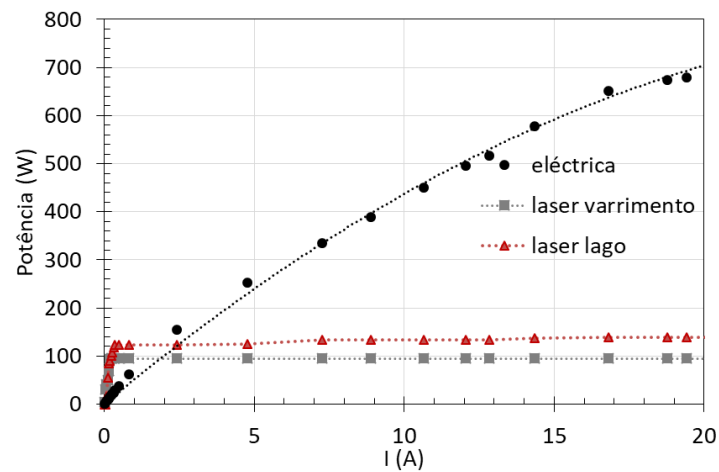


Figura 6.76 - Perfis das várias fontes de potência aplicada ao sistema EZ-Ribbon em função da corrente eléctrica injectada nos eléctrodos silício para a configuração de indução de gradiente térmico por varrimento *laser*.

Tabela 6.10 – Valores médios de corrente eléctrica, respectiva potência e potência total injectada verificados para a criação e manutenção do capilar fundido para ambas as configurações de estimulação radiativa: irradiação linear e gradiente induzido.

	Irradiação linear	Gradiente induzido
Fecho da zona		
I (A)	12.8	12.4
P <sub>elica</sub> (W)	516.9	506
P <sub>total</sub> (W)	743.2	701

Estabilização da zona		
$I_{\text{máx}}$ (A)	16.6	21.8
$P_{\text{eléct}}$ (W)	564.4	736.8
$P_{\text{total}}$ (W)	797.4	976.2

No geral, as zonas fundidas eléctricas criadas a partir dos dois procedimentos de varrimento *laser*, mostraram-se consistentemente lineares e não se verificaram evidências de pontes sólidas entre a fita e as placas intermédias, mesmo nos casos em que se tentou o crescimento cristalino. No entanto há que referir que, com o método da irradiação linear, a taxa de falhas por quebra antecipada da fita foi expressivamente superior (exemplo na: Figura 6.77).

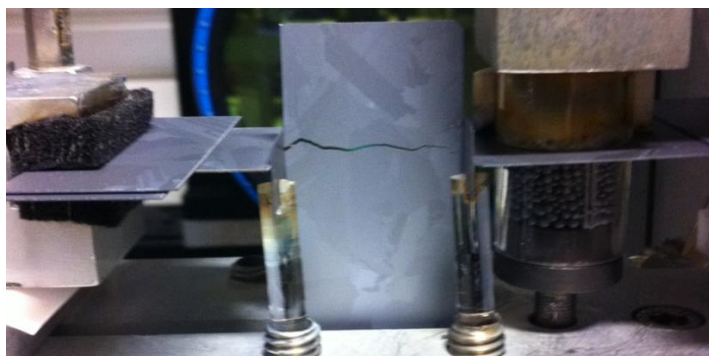


Figura 6.77 – Quebra da fita de silício ao longo da zona irradiada pelo varrimento *laser*, de irradiação linear.

### 6.3.2 Lago

As adaptações ao sistema de aquecimento radiativo do “lago” mostraram-se eficazes na fusão inicial dos grânulos de silício. Tal como na versão anterior do sistema, verificou-se o aumento de massa do material fundido à medida que se aumenta a intensidade de corrente eléctrica injectada no sistema que, apesar de se concentrar naturalmente na zona de menor resistência eléctrica, ou seja, no capilar fundido da fita, contribui activamente para a fusão do “lago”. Na Figura 6.78, mostra-se uma sequência de fotografias do reservatório de grânulos de silício ao longo do aumento da potência da irradiação *laser* até à fusão dos grânulos e início do escoamento do material fundido para o capilar fundido.

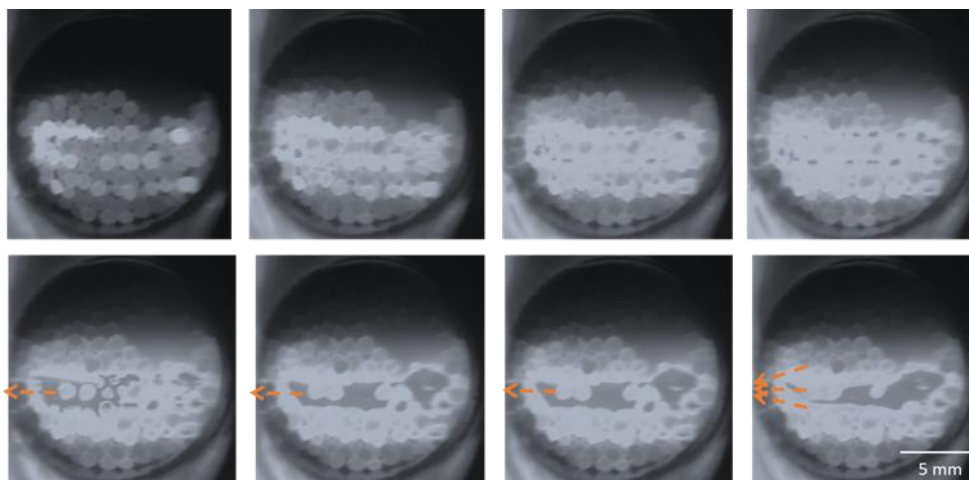


Figura 6.78 – Fotogramas relativos à evolução da fusão dos grânulos de silício, no “lago”. A seta laranja indica a direcção da fita de silício. Na última imagem as setas indicam o ponto de escoamento do “lago”.

Não tendo sido objectivo específico deste trabalho o estudo e optimização do mecanismo de transporte de massa de silício fundido para a zona de crescimento da fita, a actividade experimental realizada sugere a falta de disponibilidade de massa no “lago” para sustentar o crescimento cristalino. Após o estabelecimento de contacto com a zona fundida é possível observar uma oscilação na superfície do “lago”, assim como uma alteração momentânea do brilho do capilar fundido. A partir deste momento é accionada a mandíbula do suporte inferior seguido do mecanismo de translação. Foram testadas velocidades entre  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Em todos estes ensaios observou-se o escoamento inicial do “lago”, como mostram as duas últimas imagens da Figura 6.78, seguido do colapso da zona fundida em breves momentos (segundos). Idealmente, o escoamento do “lago” não deveria ser detectado por via da redução significativa de massa, pois em condições ideais de disponibilidade de energia térmica e material de alimentação (grânulos de silício) esta deveria manter-se em equilíbrio sustentando o crescimento. Durante a translação da fita, a ausência de alimentação da zona fundida, mesmo que momentânea, fará com que esta seja esticada criando-se uma membrana que acabará por colapsar devido a efeitos de tensão superficial e instabilização da concentração de corrente eléctrica que deriva para regiões adjacentes na fita de silício promovendo fusões catastróficas. Mostra-se na Figura 6.79 um exemplo do resultado de um ensaio, no qual ocorreu o colapso da zona fundida, aquando da tentativa de crescimento cristalino.



Figura 6.79 – Resultado do colapso da zona fundida eléctrica num ensaio de crescimento cristalino através do processo EZ-Ribbon.

### 6.3.3 Análise de gradiente térmico

Nas Figura 6.80 e Figura 6.81 apresentam-se termogramas relativos a ensaios executados com estimulação da zona fundida eléctrica através das sequências vectoriais de varrimento *laser* “irradiação linear” e “gradiente induzido”, respectivamente.

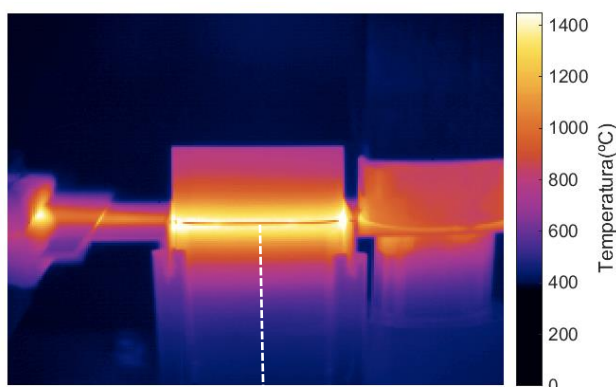


Figura 6.80 – Termograma de uma fita de silício no processo EZ-Ribbon com zona fundida estimulada pelo esquema de varrimento *laser* de 808 nm denominado “irradiação linear”.

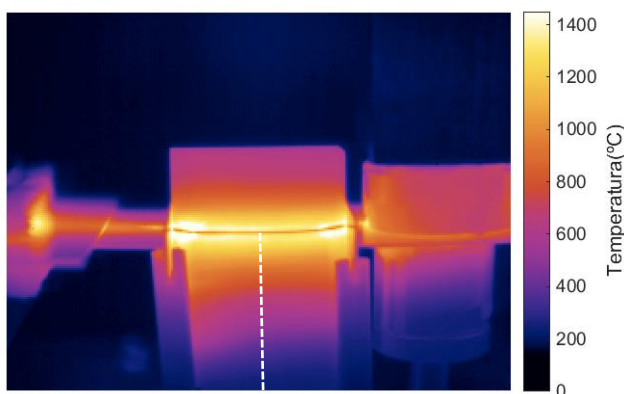


Figura 6.81 – Termograma de uma fita de silício no processo EZ-Ribbon com zona fundida estimulada pelo esquema de varrimento *laser* de 808 nm denominado “gradiente induzido”.

Ambos os termogramas se referem a uma fase avançada de estabilização da zona fundida eléctrica, na qual já foram alcançados os níveis de potência máxima e que precede o instante inicial do crescimento cristalino. Numa primeira aproximação destacam-se os pontos de maior temperatura aparente junto à zona fundida, possíveis de identificar nos dois casos, que não estavam presentes em nenhum dos termogramas apresentados na anterior Figura 6.69, apesar destes representarem o mesmo ensaio aqui retractado para o varrimento de irradiação linear. Estes pontos correspondem a precipitados não identificados que tendem a formar-se em torno da zona fundida em algumas amostras (Figura 6.82), após maiores períodos de processamento térmico. Devido à variação local das características ópticas, estes elementos promovem alterações significativas nas temperaturas aparentes, inviabilizando a análise termográfica da fita de silício nos pontos em que se encontram. Para além destes foram também identificadas formações de óxido de silício (na forma de *whiskers*), geralmente a 3-5  $\mu\text{m}$  da região fundida, mas que aparentemente não interferem significativamente nas leituras termográficas.



Figura 6.82 – Precipitados de composição desconhecida e *whiskers* de óxido de silício que se formam junto à zona fundida eléctrica durante o processo EZ-Ribbon.

À semelhança da análise feita a partir dos resultados das simulações computacionais, comparam-se os gradientes de temperatura ao longo do eixo longitudinal das amostras, após a zona fundida, até cerca de 20 mm, no sentido de crescimento (Figura 6.83). Ambos os perfis obtidos são coerentes com os simulados, apesar de não serem completamente coincidentes.

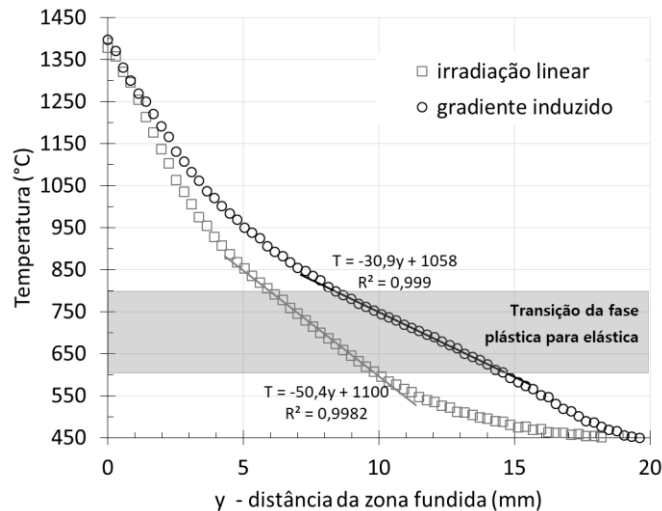


Figura 6.83 - Perfis longitudinais de temperatura no sentido do arrefecimento, relativos às linhas tracejadas dos termogramas das Figura 6.80 e Figura 6.81. <sup>6</sup>

No método de irradiação linear, o gradiente nos primeiros milímetros após a zona fundida é bastante acentuado,  $\sim -125^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$ , o que por um lado possibilitaria uma velocidade crescimento cristalino consideravelmente elevada, de cerca de  $41 \text{ mm}.\text{min}^{-1}$ , tendo em conta a extracção do calor latente da região fundida, mas que, por outro lado, não se conservando constante como aconteceria num perfil absolutamente linear, pode estar na base da elevada taxa de quebras precoces da fita de silício. No gráfico da Figura 6.84, representa-se o perfil de  $d^2T/dy^2$  obtido com este método de irradiação, confirmando-se a existência de valores relativamente elevados nos ( $y=$ ) 5 mm adjacentes à zona fundida. Obteve-se para esta segunda derivada um valor máximo de  $-40^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-2}$ , indicando a presença de tensões térmicas relevantes que se verificaram experimentalmente serem suficientes para promover o escoamento de planos cristalinos levando à ruptura da fita. Contudo, na região de cristalização de defeitos estruturais, este perfil mostrou-se satisfatoriamente linear, com valores de  $|d^2T/dy^2|$  inferiores a  $10^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-2}$ .

<sup>6</sup> O comprimento da fita de silício encontra-se representado no semi-eixo positivo das abcissas por conveniência.

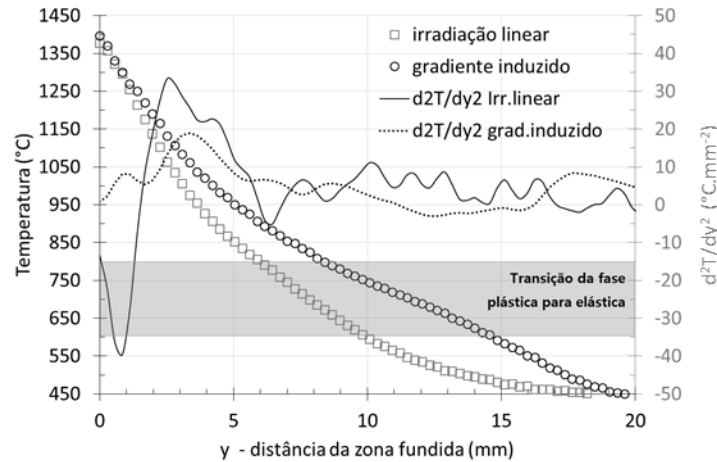


Figura 6.84 – Perfis longitudinais de temperatura no sentido do arrefecimento e respectiva segunda derivada, obtidos por termografia para as duas metodologias de varrimento *laser* testadas. <sup>7</sup>

Quanto à aplicação do método de indução do gradiente de arrefecimento, obteve-se uma característica de  $|d^2T/dy^2|$  bastante favorável a um crescimento cristalino com baixa criação e multiplicação de defeitos cristalinos, tendo-se verificado valores relativamente baixos e próximos de zero no domínio compreendido na gama de temperaturas característica à transição da fase plástica para a fase elástica. Contudo, o perfil de temperatura não apresenta o mesmo declive desde a zona fundida ( $y=0$ ), contando por isso com um pico de  $|d^2T/dy^2|$ , sensivelmente aos 3.5 mm, com cerca de metade ( $19^\circ\text{C}.\text{mm}^{-2}$ ) da amplitude máxima registada no esquema de irradiação linear, diminuindo depois até zero já na fase de transição de fase. Estas características são compatíveis com o facto de a taxa de rupturas precoces das amostras ter sido relativamente baixa com a utilização deste método, indicando que fitas cristalinas crescidas nestas condições poderão apresentar densidades significativas de deslocações, uma vez que o pico da segunda derivada da temperatura em ordem à distância à zona fundida ocorre a temperaturas favoráveis à sua criação e multiplicação, e/ou tensões mecânicas residuais. Atendendo ao resultado obtido por simulação FEA (Figura 5.22), a linearidade completa do perfil não foi alcançada devido ao desequilíbrio dos mecanismos de ganho e perdas térmicas na fita, revelando uma insuficiência de potência radiativa na indução do gradiente nos primeiros 7 - 8 mm após a zona fundida. Tendo em conta a já elevada densidade de vectores de varrimento linear estabelecidos nesta região, no esquema utilizado, sugere-se o limite da potência máxima disponível na unidade *laser* como principal causa para este efeito. Não obstante, a técnica de indução térmica revelou-se como um mecanismo apropriado à criação de condições térmicas no

<sup>7</sup> O comprimento da fita de silício encontra-se representado no semi-eixo positivo das abcissas por conveniência.



processo EZ-Ribbon, embora carecendo de medidas de optimização. Quanto à velocidade de crescimento máxima admitida pelo gradiente inicial ( $-89.5^{\circ}\text{C.mm}^{-1}$ ), seria, no máximo, de  $29 \text{ mm.min}^{-1}$ , caso reunidas as condições para um crescimento contínuo da fita de silício cristalino.

### 6.3.4 Análise da tensão mecânica residual

A medição da tensão mecânica residual armazenada nas fitas de silício fez-se através do método de análise da fotoelasticidade de transmissão plana, IBI (*Infrared Birefringence Imaging*) [160] utilizando um polariscópio circular. A técnica de análise baseia-se na propriedade óptica de birrefringência [161] - [164] que consiste numa dupla refração em determinados cristais da qual resulta a decomposição de um feixe luminoso, que o acesse, em duas componentes de campo eléctrico perpendiculares e desfasadas entre si. Estes materiais, denominados birrefringentes, apresentam um eixo de propagação de direcção particular em que o índice de refração principal  $n_1$  difere do  $n_2$ , característico das direcções perpendiculares a esta. Desta dupla refração, resulta uma diferença de fase angular,  $\Delta$ , entre as duas componentes de uma onda electromagnética que acesse o material. Esta pode ser expressa em unidades de comprimento e é denominada atraso de fase linear,  $\delta$  (eq.(6.82)) obedecendo à relação

$$\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} \delta \quad (6.82)$$

em que  $\lambda$ , representa o comprimento de onda da radiação electromagnética. Os eixos de propagação denominam-se eixo rápido (1) e eixo lento (2), consoante a diferença de velocidades de propagação da onda segundo os mesmos.

Em materiais fotoelásticos, como o silício, os índices refractivos variam quando submetidos a deformação, provocando o fenómeno de dupla refração. Por exemplo, considerando que a tensão ao longo da espessura de uma fita de silício é homogeneamente distribuída, ou é negligenciável, a relação entre os índices de refração e os níveis de tensão armazenadas ou aplicadas no cristal, pode representar-se, simplesmente por [166]:

$$n_1 - n_2 = C(\sigma_1 - \sigma_2) \quad (6.83)$$

em que  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  são as tensões principais, maior e menor respectivamente, no plano perpendicular à direcção da espessura da fita, e  $C$  corresponde ao coeficiente óptico fotoelástico do material. Tipicamente, este último encontra-se, no caso do silício, compreendido entre os valores  $1.82 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  e  $3.09 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ . Por sua vez, a diferença de fase linear relativa entre as duas componentes de campo eléctrico, pode ser representada através da diferença dos índices de refacção do material fotoelástico [166]:

$$\delta = \delta_1 - \delta_2 = h(n_1 - n_2) \quad (6.84)$$

sendo  $\delta_1$  e  $\delta_2$  as diferenças de fase linear segundo os eixos das tensões principais e  $h$  a espessura do material. Combinando as equações (6.83) e (6.84) obtém-se a relação:

$$\delta = h C (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (6.85)$$

que expressa em termos angulares, se pode escrever na forma,

$$\Delta = \frac{2\pi h}{\lambda} C (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (6.86)$$

Uma vez que as tensões principais,  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ , actuam na direcção normal às suas respectivas, esta é coincidente. Este facto impossibilita a quantificação individualizada das componentes de tensão pelo que a tensão passível de ser medida por IBI corresponderá ao máximo da tensão de cisalhamento (eq.(6.87)).

$$|\sigma_1 - \sigma_2| = 2\tau_{m\acute{a}x} \quad (6.87)$$

onde  $\tau_{m\acute{a}x}$  representa a tensão de cisalhamento máxima que pode ser dada por:

$$\tau_{m\acute{a}x} = \frac{\lambda}{4\pi h C} \Delta \quad (6.88)$$

No contexto do estudo do processo EZ-Ribbon, as amostras de silício multicristalino utilizadas, com  $240 \mu\text{m}$  de espessura, podem ser consideradas suficientemente finas para que se negligencie a componente da tensão ao longo da sua espessura. Adicionalmente, a componente das tensões residuais paralela à zona fundida é muito menor do que a componente longitudinal desde que a transição plástica ocorra a uma distância da zona superior a metade da largura da fita [63]. Verificando-se esta condição, em técnicas de crescimento de fitas cristalinas, as medidas de

birrefringência são interpretadas como correspondentes à tensão residual longitudinal ( $\sigma_1 - \sigma_2 \approx \sigma_1$ ). Contudo, no caso do EZ-Ribbon, a configuração complexa dos vários elementos de silício não permite esta aproximação.

### Polariscópio circular

A técnica de birrefringência de infravermelhos foi aplicada através de um polariscópio circular, desenvolvido localmente (Figura 6.86), no Laboratório de Semicondutores e Aplicações fotovoltaicas, que consiste numa sequência de pares de filtros ópticos cruzados (polarizadores e retardadores de onda) dispostos de forma (Figura 6.85) a analisar a intensidade da radiação transmitida ao longo das amostras para várias polarizações e, deste modo, estimar a retardação e consequentemente a tensão mecânica residual ao longo do plano da fita de silício.

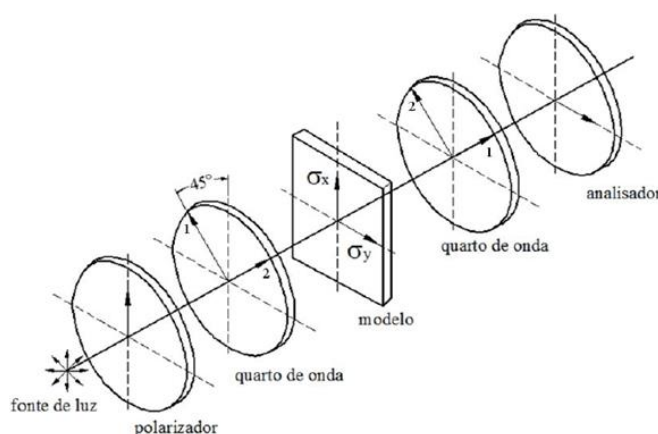


Figura 6.85 – Diagrama conceptual de um polariscópio circular. [167]

Atendendo à transmitância do silício na região espectral dos infravermelhos próximos, utilizou-se como fonte radiativa uma lâmpada de halogéneo de 800W, de largo espectro de emissão, seguida de um filtro passa-banda de  $1300 \pm 10$  nm. De seguida, um polarizador de ângulo axial de  $\pi/2$  é responsável por filtrar as componentes radiativas não paralelas ao seu eixo de polarização. Após este, uma lâmina de atraso de onda de  $\lambda/4$  com um ângulo no eixo rápido fixado a  $3\pi/4$ , divide a onda plana em duas componentes de igual amplitude dotando novamente a radiação de polarização circular. No centro do polariscópio, encontra-se a amostra em análise que devido à presença de tensões mecânicas residuais funciona como um retardador de onda. Após a amostra, outra lâmina

de quarto de onda com o ângulo do eixo rápido variável,  $\phi$ , filtra as respectivas componentes da radiação transmitida, resultando novamente numa onda plana. O último filtro imposto é um polarizador analisador de ângulo axial variável,  $\beta$ , que apenas transmitirá as componentes alinhadas com o próprio. Uma câmara digital de sensor CCD sensível à radiação infravermelha foi utilizada para registar a intensidade radiativa.



Figura 6.86 – Polariscópio utilizado na estimativa de tensões mecânicas residuais. (Cortesia de P.M. Sousa)

Quando o feixe de radiação atravessa o polariscópio, ocorrerá a extinção de determinadas componentes radiativas previamente seleccionadas através do polarizador quando alinhadas com a direcção das tensões principais da amostra fotoelástica. Desta extinção resultam franjas “escuras” na imagem formada à saída do polariscópio, denominadas por isoclínicas que definem as direcções principais em cada ponto da amostra e que são caracterizadas pelo respectivo ângulo isoclínico,  $\vartheta_n$ . Através do conhecimento destes e da análise dos respectivos níveis de intensidade de radiação transmitida ao longo do polariscópio é possível estimar o nível e distribuição das tensões mecânicas armazenadas na amostra. A intensidade radiativa num polariscópio circular é descrita por:

$$I = I_0 + I_m [\sin(2(\beta - \phi)) \cos \Delta] + I_m [\sin(2(\beta - \phi)) \sin(2(\phi - \theta_n)) \sin \Delta] \quad (6.89)$$

Combinando diferentes configurações do sistema polariscópico, por variação dos ângulos  $\phi$  e  $\beta$ , é então possível aferir os ângulos isoclínicos e as diferenças de fase angular (Tabela 6.11, equações

(6.90) e (6.91) ). Finalmente, as tensões armazenadas no plano da amostra são determinadas através da relação (6.86).

Tabela 6.11 – Combinações dos ângulos  $\phi$  e  $\beta$  utilizados para estimar a tensão mecânica armazenada nas amostras de silício.

$\phi$	$\beta$	<i>Intensidade radiativa</i>
0	$\pi/4$	$I_1 = I_0 + I_m \cos \Delta$
0	$3\pi/4$	$I_2 = I_0 - I_m \cos \Delta$
0	0	$I_3 = I_0 - I_m \sin 2\theta_n \sin \Delta$
$\pi/4$	$\pi/4$	$I_4 = I_0 + I_m \cos 2\theta_n \sin \Delta$
$\pi/2$	$\pi/2$	$I_5 = I_0 + I_m \sin 2\theta_n \sin \Delta$
$3\pi/4$	$3\pi/4$	$I_6 = I_0 - I_m \cos 2\theta_n \sin \Delta$

$$\theta_n = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{(I_5 - I_3)}{(I_4 - I_6)} \right] \quad (6.90)$$

$$\Delta = \tan^{-1} \left[ \frac{(I_5 - I_3)}{(I_1 - I_2) \sin 2\theta_n} \right] = \tan^{-1} \left[ \frac{(I_4 - I_6)}{(I_1 - I_2) \cos 2\theta_n} \right] \quad (6.91)$$

### Procedimentos experimental

Experimentalmente aplicou-se a metodologia descrita anteriormente, tendo sido realizados os seis ensaios, variando o ângulo do eixo rápido da lâmina de atraso  $\lambda/4$  e o axial do polarizador analisador (Figura 6.86), de acordo com a Tabela 6.11, para cada amostra. As aquisições foram realizadas em ambiente escuro, evitando fontes luminosas contaminantes, e durante o mesmo período, de modo a garantir a mesma exposição de luz e, portanto, a mesma intensidade  $I_0$ . O intervalo de tempo de exposição foi previamente ajustado à espessura das amostras através de um ensaio preliminar de modo a garantir contagens suficientes no sensor da câmara CCD, tendo sido estabelecido em 3 minutos.

A geometria dos componentes ópticos do polariscópio limitaram a área de análise a um disco de 25,4 mm (1") de diâmetro, que serviu de referência à geometria do porta-amostras (Figura 6.87).

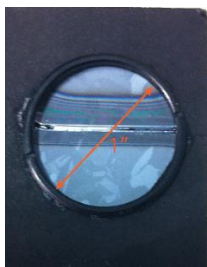


Figura 6.87 – Porta amostras concebido para a medição da tensão residual armazenada nas amostras EZ-Ribbon.

A óptica de aquisição foi disposta de modo a otimizar o foco na amostra, tendo resultado uma resolução espacial de sensivelmente  $24\mu\text{m}/\text{pixel}$ . O sensor CCD possui 16-bit pelo que as imagens adquiridas em cada ensaio foram convertidas em matrizes cuja intensidade de cada *pixel* compreende-se entre 0 e 65536 ADU. As imagens foram depois processadas em Matlab® através de um algoritmo desenvolvido de acordo com o procedimento já descrito, resultando em mapas de distribuição de tensão de cisalhamento ao longo das amostras cristalinas. As imagens da Figura 6.89 exemplificam as aquisições para cada um dos ensaios definidos na Tabela 6.11. As medições foram realizadas na ausência de cargas exteriores e garantindo um ambiente de temperatura constante e homogênea.

Do universo amostral das experiências executadas mostra-se aqui um grupo de amostras que reúnem características representativas para a discussão da viabilidade do actual funcionamento do processo EZ-Ribbon. As amostras correspondem a fitas de silício de  $240\mu\text{m}$  de espessura e provêm de ensaios de estimulação da zona fundida eléctrica por varrimento *laser* linear com indução de gradiente térmico. Entre estas, analisam-se amostras que conservaram a zona cristalizada e outras provenientes de ensaios em que ocorreu colapso da zona fundida. As primeiras foram medidas centrando a zona fundida no porta-amostras, e também logo após a zona depois de clivadas ao longo desta. Tenham-se como exemplo as amostras presentes na Figura 6.88, na qual as regiões analisadas se encontram circunscritas pelas linhas tracejadas.

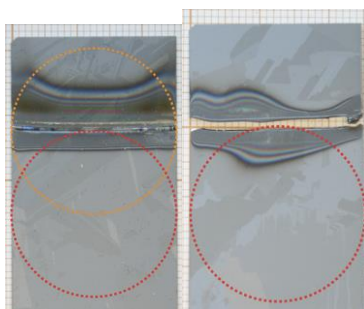


Figura 6.88 – Exemplo das regiões analisadas nas amostras de silício cristalino provenientes de ensaios EZ-Ribbon.

## Resultados

A título de exemplo do procedimento descrito mostram-se, na Figura 6.89, mapas de intensidade radiativa relativos à sequência de aquisições do polariscópio circular correspondentes às combinações dos ângulos  $\phi$  e  $\beta$ , apresentados na Tabela 6.11, obtidos para uma amostra processada com indução de gradiente térmicos e na qual se verificou um crescimento cristalino de aproximadamente 2 mm.

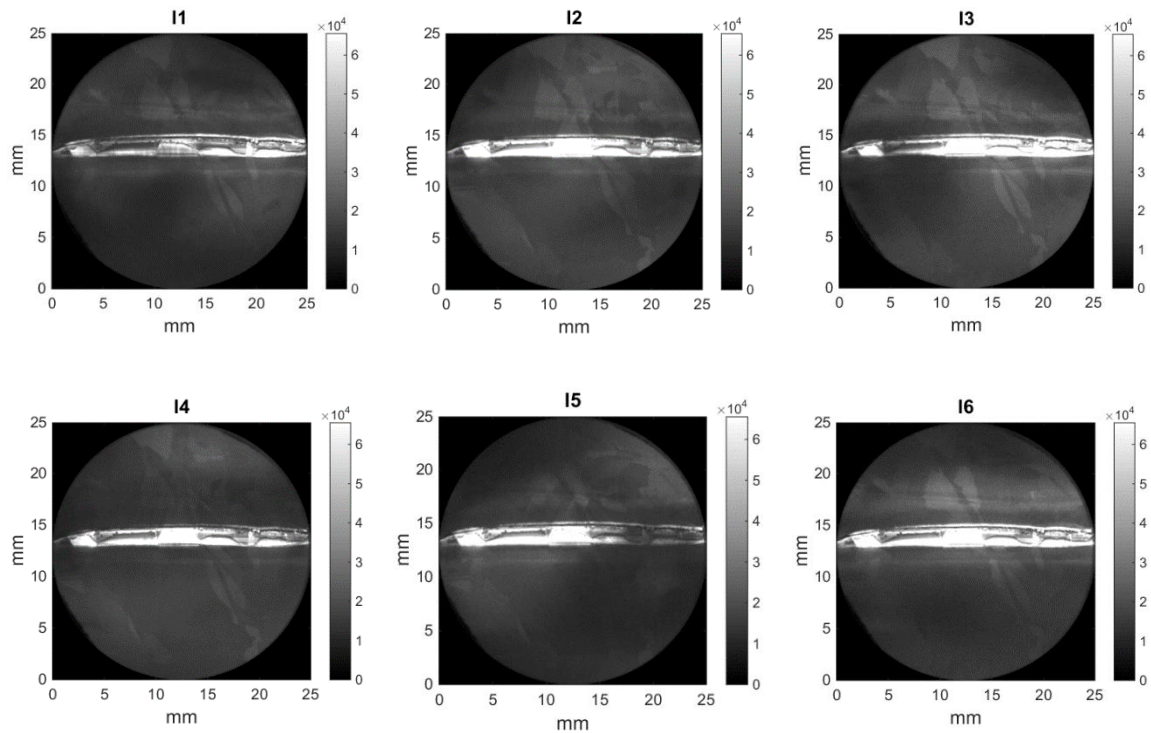


Figura 6.89 – Mapas de intensidade radiativa relativos à sequência de aquisições do polariscópio circular utilizados na estimativa a tensão mecânica armazenada numa amostra EZ-Ribbon, submetida ao procedimento de indução de gradiente térmico por varrimento *laser*.

O respectivo resultado final do processamento das medidas efectuadas no polariscópio circular encontra-se na Figura 6.90, no lado direito (II). À esquerda (I), encontra-se a distribuição da tensão máxima de cisalhamento armazenada numa amostra em que apenas se estimulou a criação de zona fundida eléctrica, sem que se tenha verificado injeção significativa de massa para crescimento da fita.

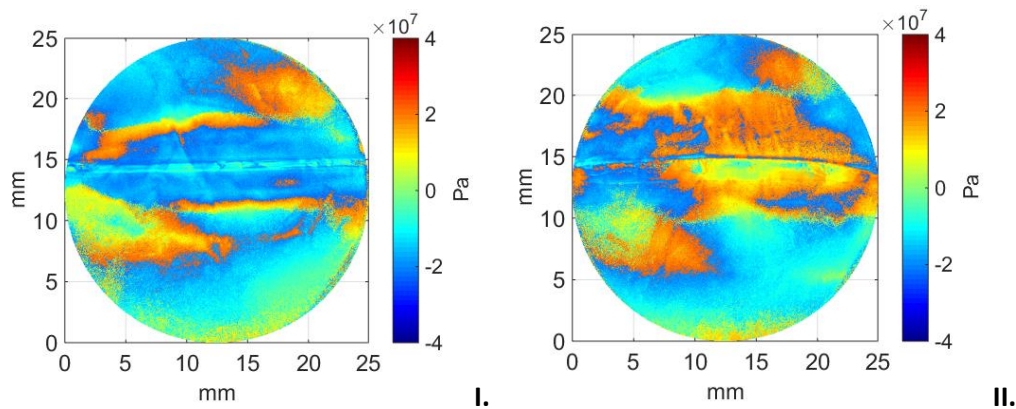


Figura 6.90 – Distribuição da tensão máxima de cisalhamento em duas amostras EZ-Ribbon obtida por IBI. I. Amostra sem crescimento cristalino; II. Amostra com crescimento cristalino.

Em primeira análise, ambas as amostras revelam valores de tensão residual máxima semelhantes, na ordem dos 20 MPa. Apresentam também um elevado grau de simetria relativamente à diagonal  $y = -x + 25$ , no referencial dos gráficos apresentados. Nomeadamente, esta simetria é mais clara na amostra I., por exemplo, quando à existência de “plumas” de tensão positiva dispostas diametralmente que ocorrem até 10 mm em ambos os sentidos na vertical relativamente à zona fundida, assim como duas finas linhas que se verificam ao longo da largura da amostra a 5 mm da zona. Entre estas linhas, de acordo com as distribuições de temperatura, correspondem aos locais de transição de fase plástica para elástica. Não tendo havido deslocação da amostra neste ensaio, durante o aquecimento estas fronteiras foram demarcadas através do armazenamento de tensões provenientes da expansão térmica do material plástico nos limites da  $T_{FD}$ . Aquando do arrefecimento, o material plástico é comprimido em direcção à zona fundida eléctrica, armazenando uma tensão compressiva, que se manifesta no mapa de distribuição de tensão residual com valores negativos.

Já na amostra II., a tensão armazenada é preferencialmente positiva (de tracção) na região central e lado direito da amostra, sugerindo origens externas para o estabelecimento da tensão armazenada durante o arrefecimento. No lado esquerdo, em torno da zona é possível identificar uma região de tensão compressiva em torno da zona cristalizada com origem semelhante à descrita na amostra I. Neste caso denotam-se também as denominadas “plumas” de tensão positiva, sendo a do lado esquerdo mais proeminente. Numa outra amostra com vestígios de crescimento cristalino (~1 mm), a distribuição da tensão residual apresenta a mesma característica de tensão positiva na região central, mas neste caso torna-se compressiva junto aos bordos. Este padrão de tensão de



compressão/ tracção/ compressão (-/+/-) é reconhecido como típico em fitas de silício obtidas por outras técnicas de crescimento cristalino ou te recristalização [78] [160]. Nesta amostra encontram-se novamente as “plumas” de tensão positiva, mas neste caso quatro distribuídas em torno da dos extremos da zona cristalizada.

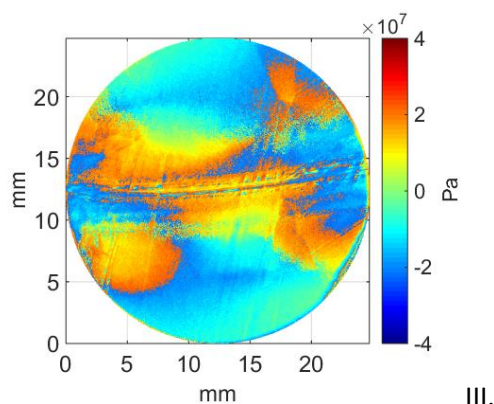


Figura 6.91 – Distribuição da tensão máxima de cisalhamento numa amostra EZ-Ribbon obtida por IBI. Amostra com crescimento cristalino.

Durante os ensaios experimentais observaram-se frequentemente rupturas com configurações geométricas compatíveis com as distribuições de tensão aqui observadas, como, por exemplo, as que se mostram na Figura 6.92.

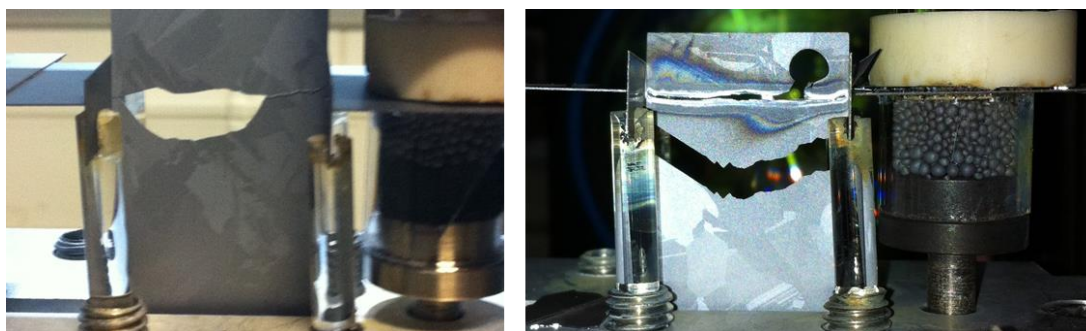


Figura 6.92 – Rupturas na estrutura cristalina da fita de silício ocorridas durante a criação da zona fundida eléctrica (à esquerda) e ao longo do processo de crescimento cristalino (à direita).

Colocando a hipótese da presença das “plumas” ter origem em forças externas à fita de silício, mostram-se na Figura 6.93 duas distribuições de tensão na região das amostras após zona fundida nas quais foi libertada a tensão residual longitudinal na região junto à zona. Segundo V. Ganapati, et al. [160], a clivagem da estrutura cristalina promove a libertação das tensões normais à orientação do corte, que se tornam nulas na região adjacente, conseguindo-se assim discriminar as componentes transversais e longitudinais das tensões residuais armazenada na fita de silício. A

distribuição I.2 refere-se à amostra I. após a clivagem da fita ao longo da zona cristalizada, e a IV resulta de um ensaio com colapso de zona. Parte-se do princípio que o colapso da zona fundida, sendo esta uma região livre de tensões, é equivalente ao procedimento de clivagem para os fins desta análise.

O resultado é consistentemente semelhante em ambas as amostras, destacando a referida “pluma” nos cantos superiores esquerdos e uma linha de tensão de cisalhamento a 5 mm verticais da posição original da zona fundida. Na amostra I.2, as intensidades e forma da pluma obtidas são ligeiramente inferiores ao obtido sem clivagem, e a espessura da linha, identificada como fronteira da transição entre a fase plástica para elástica, apresenta-se aqui bastante reduzida. Assim, assegurando-se a origem transversal das tensões armazenadas sob a forma de “pluma” reforça-se a hipótese de estas terem origem na própria configuração adoptada no processo EZ-Ribbon limitando-o como técnica viável ao crescimento cristalino de fitas de silício com elevada qualidade cristalográfica.

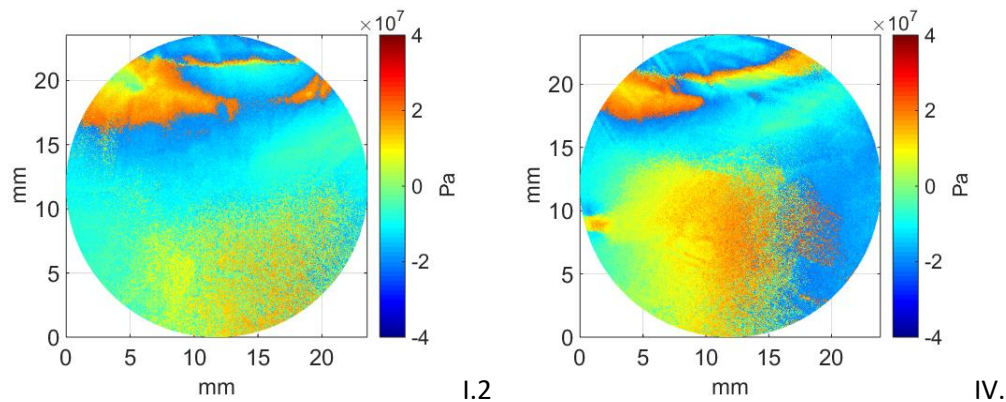


Figura 6.93 – Distribuição da tensão máxima de cisalhamento em amostra EZ-Ribbon obtida por IBI. I.2 Amostra II. clivada ao longo da zona cristalizada; IV. Amostra resultante do colapso da zona fundida.

Na Figura 6.94, sugere-se através de um diagrama de força e graus de liberdade a origem para estas distribuições de tensões observadas nas amostras. O facto de a configuração dos elementos de silício possuir um eléctrodo fixo e, simultaneamente, permitir a oscilação das placas intermédias, poderá resultar em cenários de distribuição indesejada da força aplicada pelo eléctrodo móvel na fita, que pode ser reforçada por pequenos desalinhamentos em termos de cota entre os eléctrodos e, portanto, entre o plano de aplicação da força e o plano fixo, originando novas tensões de cisalhamento. Este efeito agrava-se durante o processamento térmico, no qual as tensões térmicas criadas na amostra concorrem com as externas.

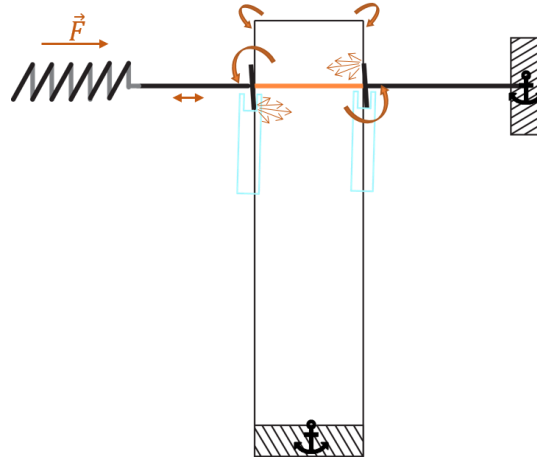


Figura 6.94 – Diagrama representativo da potencial origem da distribuição de tensões armazenadas nas amostras EZ-Ribbon.

### 6.3.5 Análise da tensão de Von Mises

O conceito expresso no diagrama anterior, na Figura 6.94, foi recriado num modelo computacional simplificado para análise de tensões mecânicas segundo o critério de falha de sólidos dúcteis, Von Mises [168]. O critério de Von Mises, ou critério da máxima energia de distorção, parte da permissa que o escoamento de um material dúctil ocorre quando a energia de distorção por unidade de volume do material é igual ou superior à energia de distorção por unidade de volume do mesmo material resultante da aplicação de uma tensão de corte limite,  $\tau$ . No caso de análise num plano, como é o caso de uma fita de silício, assume-se a tensão segundo a espessura como nula ( $\sigma_{zz} = 0$ ), o que particulariza a equação de Von Mises para:

$$\sqrt{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2 - \sigma_{yy}\sigma_{xx} + 3\tau_{xy}^2} \leq \sigma_e \text{ ou } \sigma_{VM} \quad (6.92)$$

cujo o domínio se encontra representado graficamente, na Figura 6.95, num referencial ortonormado segundo as direcção principais de tensão ( $\sigma_2 = 0$ )

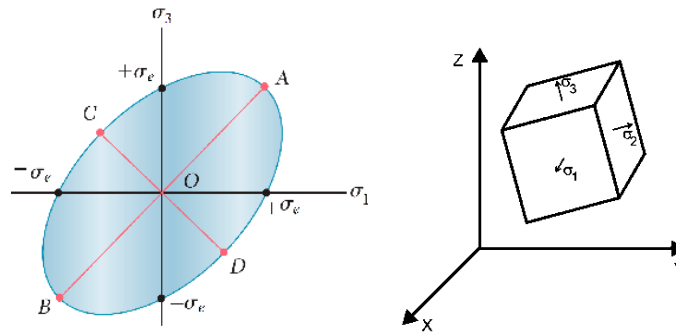


Figura 6.95 – Representação gráfica do critério de Von Mises para o estado plano de tensões mecânicas (esquerda).  
Estado de tensão segundo as direcções principais (direita).

Para a modelação do problema, recorreu-se novamente ao *software Solidworks* através da ferramenta multiphysics nativa, *Simulation*. Atribuíram-se as características de liberdade de movimento dos elementos de silício, com o objectivo de obter indícios que confirmem a origem das “plumas” de tensão observadas com a técnica de análise da fotoelasticidade de transmissão plana (IBI). Por simplificação, negligenciou-se força aplicada no eléctrodo móvel, cuja liberdade de movimento se restringiu à direcção  $X$ . Deste modo, as tensões iniciais têm origem apenas na dilatação térmica dos elementos de silício, cuja distribuição térmica nos mesmos foi representada com base nos resultados de temperatura obtidos anteriormente, no capítulo 5.2. Uma vez que a ferramenta computacional utilizada não possui uma malha adaptativa capaz de representar escoamentos ao longo de um material sólido em transição de fase, optou-se por representar a zona fundida através da ruptura física da fita, criando-se assim uma fronteira livre de tensões (Figura 6.96).

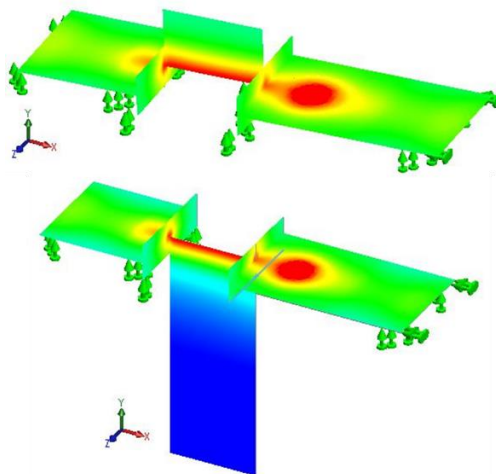


Figura 6.96 – Representação da geometria e condições utilizadas no modelo computacional para avaliação de tensões mecânicas criadas durante o estabelecimento da zona fundida eléctrica no forno EZ-Ribbon.

O resultado computacional obtido para a fita de silício encontra-se na Figura 6.97. No geral, as magnitudes de tensão obtidas são bastante elevadas, com máximos superiores a 80 MPa. Noutras técnicas de crescimento de fitas de silício, como a *String Ribbon*, os valores máximos reportados foram de 18 MPa [169]. Contudo, devido à simplificação do modelo, os resultados devem ser interpretados apenas de um ponto de vista qualitativo.

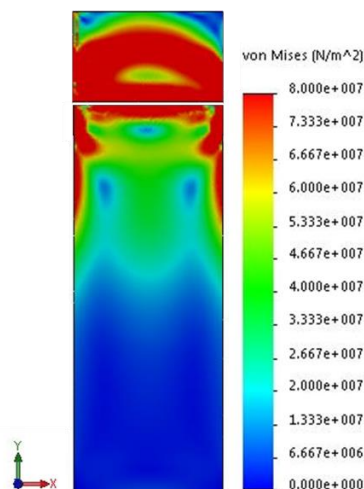


Figura 6.97 – Distribuição da tensão de *Von Mises*, nas partes superior e inferior da amostra, obtidos por simulação computacional de elementos finitos (*Solidworks Simulation / FlowSimulation*).

Na parte de baixo da fita, a distribuição de tensão de *Von Mises* apresenta três regiões distintas de elevada intensidade, transversalmente, junto à zona fundida, e, longitudinalmente, junto aos bordos. Nos primeiros milímetros após à zona fundida, o pico de intensidade coincide em termos de localização, com os picos obtidos na segunda derivada dos gradientes de temperatura medidos experimentalmente. Junto aos bordos da amostra, as distribuições da tensão revelam que o constrangimento oferecido pelas placas intermédias promove o aumento local de tensões mecânicas, que se propagam transversalmente na amostra. A forma apresentada por estas distribuições aparenta estar correlacionada com as distribuições de tensão residual medidas em forma de “plumas”. No entanto, neste caso, por ausência de representação da força aplicada pelo êmbolo no eléctrodo móvel, as tensões resultantes apresentam um elevado grau de simetria relativamente ao eixo longitudinal da amostra, tanto a nível da forma da distribuição como em magnitude.

Este resultado, embora indicativo, reforça a hipótese de que a própria geometria adoptada na técnica EZ-Ribbon constitui um constrangimento relevante para o sucesso da mesma.

## 7 Conclusão

Ao longo deste trabalho foi realizado um conjunto de estudos sobre um processo de crescimento de fitas de silício cristalino para aplicação fotovoltaica através de uma zona fundida electricamente, EZ-Ribbon, tirando partido do facto do silício sólido, como semicondutor, apresentar uma resposta da conductividade eléctrica em função da temperatura com monotonia estritamente crescente.

A técnica visa a obtenção de substratos cristalinos de elevada pureza, garantida pela elevada qualidade da matéria-prima (9N) proveniente de um processo de fluidização e pelo facto de não se estabelecer contacto directo entre esta e qualquer outro elemento a temperaturas às quais poderia ocorrer incorporação de impurezas por difusão. A matéria-prima é fundida por aquecimento radiativo em pequenos volumes, apenas suficientes para sustentar o crescimento da fita, evitando elevados consumos energéticos tradicionalmente característicos das técnicas de cristalização de silício. Adicionalmente, o facto de o crescimento cristalino ser feito directamente na forma final da aplicação permitirá suprimir diversas etapas da cadeia industrial clássica, ligadas à purificação e corte do material, evitando os seus custos associados, nomeadamente quanto à significativa perda de matéria-prima e elevada carga energética. Partindo de um crescimento cristalino do tipo *float-zone*, a técnica EZ-Ribbon, pressupõe também elevada qualidade cristalográfica dos substratos, factor que constitui o maior limitante ao desempenho das células solares fotovoltaicas.

O conceito EZ-Ribbon foi provado anteriormente através do crescimento cristalino, até então com o máximo de 7 mm em fitas de 300 mm de largura. Contudo, a taxa de reprodutibilidade mostrou-se significativamente baixa, principalmente devido a quebras precoces fita de silício original durante o processamento térmico de estimulação da zona fundida eléctrica, mas também devido à dificuldade de articulação simultânea dos mecanismos de alimentação de matéria-prima e movimento de tracção durante o crescimento cristalino. Ao primeiro protótipo, rudimentar e limitado do ponto de vista da capacidade de teste e estudo de implementação de novas soluções tecnológicas, sucederam-se outros que conduziram à configuração estudada no presente trabalho.

A presente configuração, embora conservando os princípios basilares da técnica, foi projectada com o objectivo de maximizar a facilidade de adaptação, de forma a permitir o teste de diferentes soluções no que se refere a pontos considerados críticos do processo.

O protótipo de forno EZ-Ribbon apresentado foi caracterizado, testado e simulado computacionalmente através de uma ferramenta CFD-FEA. Os resultados dos ensaios experimentais confirmaram a elevada taxa de rupturas precoces cristalinas na fita. Quanto ao crescimento cristalino, apesar de se ter verificado a injeção de novo material fundido na zona de crescimento, apenas se conseguiram realizar crescimentos inferiores a 2 mm, após o que ocorre sistematicamente o colapso do capilar fundido, seja por interrupção do processo de alimentação, seja porque ocorre a quebra da fita. Inicialmente, estas rupturas durante o procedimento de tracção da fita foram associadas à formação de pontes-sólidas resultantes da solidificação de filmes de silício líquido estabelecidos por capilaridade entre esta e as placas intermédias. O estabelecimento destes pontos de soldadura foi mitigado através do encurvamento da zona fundida eléctrica, até aqui mantida linear, com o propósito de minimizar o estabelecimento de tensões termo-mecânicas. Este encurvamento foi feito através do desfasamento vertical entre a região onde foi aplicada a estimulação térmica e os pontos de injeção de corrente eléctrica na fita, de modo a desviar a probabilidade de criação de pontes sólidas na parte superior da fita, mais quente, libertando a inferior para o movimento de crescimento. Porém, apesar de reduzida, continuou a verificar-se a ocorrência deste fenómeno, assim como o aumento das rupturas cristalinas potenciadas pelo encurvamento da distribuição térmica e o consequente agravamento da intensidade das tensões mecânicas.

Na ausência de metodologias para análise da distribuição da temperatura na fita de silício recorreu-se a simulações computacionais de dinâmica de fluídos e *ray-tracing*. Estas evidenciaram que, na configuração testada experimentalmente, com capilar fundido linear, o gradiente de temperatura da fita na região contígua à zona fundida é propício ao estabelecimento de tensões termo-mecânicas no locais em que tipicamente se verificou a falha a nível cristalino. Esta análise foi feita através da avaliação da  $|d^2T/dy^2|$ , que de acordo com a teoria da elasticidade linear é proporcional às tensões geradas, e deve, portanto, ser nula ao longo do sentido de arrefecimento, no caso dos gradientes transversais se confirmarem lineares e se tratar de um sólido fino. Desta análise resultou também que a configuração adoptada, em caso de crescimento cristalino, promoveria a criação de

elevadas densidades de defeitos cristalográficos no material crescido, pois revelou consideráveis magnitudes de  $|d^2T/dy^2|$  ao longo da região da fita com temperaturas superiores à temperatura de transição para o regime elástico, ou seja, na região em que se podem gerar deslocamentos da rede cristalina, comprometendo definitivamente a qualidade cristalográfica do material.

O modelo computacional foi utilizado para o estudo de um mecanismo de estimulação da zona fundida eléctrica em conjunto com outras adaptações à geometria, com implicações no equilíbrio de trocas térmicas com a fita de silício, com vista ao estabelecimento de um gradiente térmico constante ao longo da fita como forma de mitigação de tensões criadas durante o processamento térmico. Neste estudo atendeu-se também ao valor máximo possível do declive inicial do gradiente térmico, que limitará a potência de extracção de calor latente da região fundida e, consequentemente, a velocidade de crescimento cristalino máxima. Obteve-se como resultado dos estudos elaborados um padrão de linhas progressivamente separadas passível de ser reproduzido, por exemplo, com recurso a um sistema de varrimento *laser*. Apesar da distribuição térmica estimada não ter sido perfeitamente linear, devido à influência do restante sistema, a análise de  $|d^2T/dy^2|$  mostrou-se bastante satisfatória. Com base nos resultados obtidos computacionalmente adaptou-se o sistema de estimulação térmica para um *laser* de 808 nm em conjunto com um novo sistema de monitorização dos gradientes térmicos, uma câmara termográfica de microbolómetros não arrefecidos, permitindo assim acompanhar o comportamento térmico do processo EZ-Ribbon.

As novas adaptações ao sistema permitiram demonstrar pela primeira vez a estimulação radiativa por *laser* de um capilar fundido electricamente numa fita de silício. Os mecanismos de monitorização e controlo térmico utilizados mostraram-se também eficazes. Constatou-se o desaparecimento das pontes sólidas, o que se atribui ao maior controlo no aquecimento local com o sistema de varrimento *laser*, evitando assim ganhos térmicos não controlados no restante conjunto das placas de silício, e impedindo assim a promoção de temperaturas propícias à penetração, por capilaridade, de silício líquido entre as placas intermédias e a fita. A criação da zona fundida mostrou-se bastante reproduzível, no entanto continuou-se a verificar a ocorrência de rupturas cristalinas, agora mais concentradas na fase inicial de crescimento cristalino. A frequência de colapsos da zona fundida na fase de tracção da fita, manteve-se elevada, a qual se atribui a problemas de sincronismo como o mecanismo de transporte de massa do reservatório de silício líquido.



Análises de tensões mecânicas armazenadas nas amostras por fotoelasticidade de transmissão plana revelaram que a origem das rupturas, topologicamente semelhantes, podem estar associadas à própria geometria adoptada neste protótipo de forno EZ-Ribbon. Padrões de distribuição e intensidades de tensão semelhantes foram detectadas em todas as amostras, revelando o carácter sistemático da sua origem. Apesar de conservar a configuração dos elementos de silício testada no forno original com o qual se fez a prova de conceito da técnica de crescimento, neste caso o eléctrodo de silício que contém o lago encontra-se fixo à estrutura principal do forno, por conveniência à montagem do sistema e alinhamento óptico com o *laser* de fusão da matéria-prima, e portanto impedido de relaxar eventuais tensões induzidas pelo processamento térmico no sentido da parede fixa, o que pode contribuir fortemente para o problema.

Em suma, considera-se que se demonstrou o enorme potencial do sistema de monitorização térmica por termografia e flexibilidade do sistema de aquecimento local através de varrimento *laser* como ferramentas de apoio à mitigação de tensões no processo EZ-Ribbon. Contudo, sugere-se que estudo de viabilização da técnica prossiga no sentido de retomar a liberdade de movimento de ambos os eléctrodos, que caracterizava a primeira versão do forno EZ-Ribbon, de modo a reduzir significativamente as falhas por ruptura cristalina da fita. Uma vez garantida a reprodutibilidade da ausência de quebras precoces da fita, será possível estudar aprofundadamente o mecanismo de alimentação de matéria-prima e o seu sincronismo com a velocidade de crescimento cristalino. Com vista à promoção da qualidade cristalográfica, sugere-se também como trabalho futuro, a integração do sistema termográfico e varrimento *laser* como mecanismo dinâmico e autónomo de controlo activo dos gradientes térmicos, funcionando por reacção de *feedback*.

## 8 Referências

- [1] *SolarPower Europe's Global Market Outlook 2019 – 2023*, SolarPower Europe Association, Belgium, 2019.
- [2] *Photovoltaic Report 2019*, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, Germany, 2019.
- [3] Trupke, T., M. A. Green, and P. Würfel. "Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons." *Journal of applied physics* 92.3 (2002): 1668-1674.
- [4] [www.nrel.gov/pv/](http://www.nrel.gov/pv/), Janeiro 2019
- [5] Luque, Antonio, and Steven Hegedus, eds. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [6] *New Energy Outlook 2018*, Bloomberg NEF, 2018.
- [7] Sinke, Wim C., et al. "Wafer-based crystalline silicon modules at 1€/WP: final results from the Crystalclear integrated project." *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2009.
- [8] Mints, P. *Photovoltaic Manufacturer Shipments, 2007/2008*, Navigant Consulting's Photovoltaic Service Program, 2008.
- [9] Alsema, Erik. "Energy payback time and CO2 emissions of PV systems." *Practical Handbook of Photovoltaics*. Academic Press, 2012. 1097-1117.
- [10] Wald, Fritz "Crystal growth of silicon ribbons for terrestrial solar cells by the EFG method", *Crystals (Growth, Properties and Applications)*, vol.5, p. 149, Springer, Berlin, Heidelberg, 1981.
- [11] Cizek, T. F. "The Growth of Silicon Ribbons for Photovoltaics by Edge-Supported Pulling (ESP)." *Phase Separation in Glass* (1984): 131.

- [12] Hahn, Giso, et al. "Review on ribbon silicon techniques for cost reduction in PV." *2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*. Vol. 1. IEEE, 2006.
- [13] Kaldis, Emanuel. *Crystal growth of electronic materials*, Elsevier Science Publishers B.V., 1985.
- [14] Stepanov, A. V., et al. Bull.Acad. Sci. USSR, Phys.Series, 33 (1969) 1826.
- [15] Zoutendyk, J. A. "Development of low-cost silicon crystal growth techniques for terrestrial photovoltaic solar energy conversion." *Solar Energy* 20.3 (1978): 249-257.
- [16] Ravi, K. V. "The growth of EFG silicon ribbons." *Journal of Crystal Growth* 39.1 (1977): 1-16.
- [17] Zook, J. D., et al. "Supported growth of sheet silicon from the melt." *Journal of Crystal Growth* 50.1 (1980): 260-278.
- [18] Ciszek, T. F. "Edge-defined, film-fed growth (EFG) of silicon ribbons." *Materials Research Bulletin* 7.8 (1972): 731-737.
- [19] Suzuki, M., et al. "Growth of polycrystalline silicon sheet by Hoxan cast ribbon process." *Journal of Crystal Growth* 104.1 (1990): 102-107.
- [20] Kalejs, Juris P. "Silicon ribbons and foils—state of the art." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 72.1-4 (2002): 139-153.
- [21] Hopkins, R. H., et al. "Advancements in silicon web technology." *Journal of Crystal Growth* 82.1-2 (1987): 142-150.
- [22] Ruby, D.S., et al. *25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Record*, New York (1996) 1412-1414.
- [23] Sachs, E.M. "Proc. of Flat Plate Solar Array Project Research Forum on the High-speed Growth and Characterization of Crystals for Solar Cells", JPL, Pasadena, CA (1984) 279-295.
- [24] Rohatgi, A. and S. Narasimha. Sixth workshop on the role of impurities and defects in silicon Device Processing – Extended Abstracts and Papers, NREL /SP-413-21550, (1996) 127-138.
- [25] Belouet, C. "Growth of silicon ribbons by the RAD process." *Journal of Crystal Growth* 82.1-2 (1987): 110-116.

- [26] Jewett, D.N. and H. E. BATES. *16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Record*, New York, IEEE (1982) 86-89.
- [27] Lange, H., and I. A. Schwirtlich. "Ribbon Growth on Substrate (RGS)—A new approach to high speed growth of silicon ribbons for photovoltaics." *Journal of Crystal Growth* 104.1 (1990): 108-112.
- [28] Glunz, S. W., J. Y. Lee and S. Rein. Proc. Of 28th IEEE PVSC, Anchorage, AL, (2000) 201-204.
- [29] Zook, J. D., et al. "Supported growth of sheet silicon from the melt." *Journal of Crystal Growth* 50.1 (1980): 260-278.
- [30] Maeda, Y., et al. "The relationship between solar cell efficiencies and the crystalline structures of silicon sheet by the spin method." *Journal of Crystal Growth* 82.1-2 (1987): 237-241.
- [31] Barnett, A.M., R. B. Hall and D.A. Farding. *18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Record*, IEEE, New York, 1985, pp. 1094-1099.
- [32] Eyer, A., et al. "Silicon sheets grown from powder layers by a zone melting process." *Journal of Crystal Growth* 82.1-2 (1987): 151-154.
- [33] Baghdadi, Aslan, and Richard W. Gurtler. "Recent advances in ribbon-to-ribbon crystal growth." *Journal of Crystal Growth* 50.1 (1980): 236-246.
- [34] Serra, J. M., et al. "The silicon on dust substrate path to make solar cells directly from a gaseous feedstock." *Semiconductor Science and Technology* 24.4 (2009): 045002.
- [35] Vallêra, António, et al. "Method for the growth of semiconductor ribbons." U.S. Patent No. 7,799,131. 21 Sep. 2010.
- [36] Pfann, William G. "Principles of zone-melting." *JOM* 4.7 (1952): 747-753.
- [37] Buehler, E. "Contribution to the floating zone refining of silicon." *Review of Scientific Instruments* 28.6 (1957): 453-460.
- [38] Keck, Paul H., and Marcel JE Golay. "Crystallization of silicon from a floating liquid zone." *Physical Review* 89.6 (1953): 1297.
- [39] Pfann, W. G. *Zone Melting*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1966.

- [40] Tyagi, M. S. *Introduction to Semiconductor Material and Devices*, 1st Ed., Wiley & Sons, New York, 1991, p. 112.
- [41] Neuberger, M., S. J. Wells. *Silicon, Electronic Properties Information Center: Report DS-162*, Hughes Aircraft Company, USA, 1969, p.65.
- [42] Matula, Richard Allen. "Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 8.4 (1979): 1147-1298.
- [43] Hellwege, K. H. and O. Madelung. *Crystal and Solid State Physics, Group III*, Landolt-Berstein, New Series, Vol. II, Pt. 17-22A-41A1b, Springer, Berlin, 1984, p.6.
- [44] Wybourne, M. N. and R. R. Broszel. *Thermal conductivity of cSi, Properties of Crystalline Silicon*, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p.165.
- [45] Kuhlmann-Schafer, Wilhelm H. "Zone melting process." U.S. Patent No. 3,960,511. 1 Jun. 1976.
- [46] Wolfgang, T. German Patent Nr DE4122397, Jan. 7, 1993.
- [47] Serra, J. M. *Estudo de um Processo de Preparação de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1995.
- [48] Gamboa, R. M., et al. "Recrystallization of silicon polygonal tubes using an electric closed molten zone." *Journal of Crystal Growth* 324.1 (2011): 26-30.
- [49] Costa, I., et al. "Experimental characterization of a linear electric molten zone in silicon." *Journal of Crystal Growth* 354.1 (2012): 198-201.
- [50] Henriques, J. C. *Estudo de um Processo de Cristalização de Fitas de Silício por Zona Fundida Linear*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 2002.
- [51] Vallêra, António M., et al. "Linear electric molten zone in semiconductors." *Applied physics letters* 90.23 (2007): 232111.
- [52] Brito, Miguel C., et al. "Modeling a linear electric molten zone in a silicon ribbon." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 17.6 (2009): 365-371.

- [53] Ciftja, Arjan, Thorvald Abel Engh, and Merete Tangstad. "Wetting properties of molten silicon with graphite materials." *Metallurgical and Materials Transactions A* 41.12 (2010): 3183-3195.
- [54] Whalen, Th J., and Anthony T. Anderson. "Wetting of SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and carbon by Si and binary Si alloys." *Journal of the American Ceramic Society* 58.9-10 (1975): 396-399.
- [55] Timoshenko, S. and N. Goodier. *Theory of Elasticity*, 3rd Ed., McGraw-Hill, New York, 1970.
- [56] Hirsch, P. B., and S. G. Roberts. "The brittle-ductile transition in silicon." *Philosophical Magazine A* 64.1 (1991): 55-80.
- [57] Brede, M. "The brittle-to-ductile transition in silicon." *Acta Metallurgica et materialia* 41.1 (1993): 211-228.
- [58] Sylwestrowicz, W. D. "Mechanical properties of single crystals of silicon." *Philosophical Magazine* 7.83 (1962): 1825-1845.
- [59] Patel, J. R., and A. R. Chaudhuri. "Macroscopic Plastic Properties of Dislocation-Free Germanium and Other Semiconductor Crystals. I. Yield Behavior." *Journal of Applied Physics* 34.9 (1963): 2788-2799.
- [60] Hirsch, P. B., and S. G. Roberts. "Comment on the brittle-to-ductile transition: a cooperative dislocation generation instability; dislocation dynamics and the strain-rate dependence of the transition temperature." *Acta Materialia* 44.6 (1996): 2361-2371.
- [61] Roberts, Steve G., and Peter B. Hirsch. "Modelling the upper yield point and the brittle–ductile transition of silicon wafers in three-point bend tests." *Philosophical Magazine* 86.25-26 (2006): 4099-4116.
- [62] Rabier, J., and J. L. Demenet. "Low temperature, high stress plastic deformation of semiconductors: the silicon case." *physica status solidi (b)* 222.1 (2000): 63-74.
- [63] Gurtler, R. W. "Nature of thermal stresses and potential for reduced thermal buckling of thin silicon ribbon grown at high speed." *Journal of Crystal Growth* 50.1 (1980): 69-82.
- [64] [www.itos.de/schott-optische-filter](http://www.itos.de/schott-optische-filter), Abril, 2013

- [65] Ramos, A., et al. "Deposition reactors for solar grade silicon: A comparative thermal analysis of a Siemens reactor and a fluidized bed reactor." *Journal of Crystal Growth* 431 (2015): 1-9.
- [66] Huang, Yue, Palghat A. Ramachandran, and Milorad P. Dudukovic. "Fluidized Bubbling Bed Reactor Model for Silane Pyrolysis in Solar Grade Silicon Production." *AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, UT*. 2007.
- [67] Hsu, George, Naresh Rohatgi, and John Houseman. "Silicon particle growth in a fluidized-bed reactor." *AIChE journal* 33.5 (1987): 784-791.
- [68] Filtvedt, W. O., et al. "Chemical vapor deposition of silicon from silane: Review of growth mechanisms and modeling/scaleup of fluidized bed reactors." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 107 (2012): 188-200.
- [69] *3M™ Specular Film Product Bulletin*, Revision C, 2017.
- [70] Pera, D. M. *Estudo de um sistema de CVD para obtenção de placas auto-sustentadas de silício para aplicações fotovoltaicas*, dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2008.
- [71] Nickel, Norbert H. *Laser Crystallization of Silicon-Fundamentals to Devices*. Vol. 75. Academic Press, 2003.
- [72] Liu, Xingsheng, et al. *Packaging of high power semiconductor lasers*. Springer New York, 2015.
- [73] Varshni, Yatendra Pal. "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors." *physica* 34.1 (1967): 149-154.
- [74] Fan, Li, et al. "Reliable high-power long-pulse 8XX-nm diode laser bars and arrays operating at high temperature." *High-Power Diode Laser Technology and Applications IX*. Vol. 7918. International Society for Optics and Photonics, 2011.
- [75] [www.Tholabs.com](http://www.Tholabs.com), 2014
- [76] Sun, Haiyin. *A practical guide to handling laser diode beams*. Netherlands: Springer, 2015.
- [77] Siegmann, A. E. *Lasers*, Chap. 17, University Science Books, Mill Valley, 1986.

- [78] Augusto, A., et al. "Residual stress and dislocations density in silicon ribbons grown via optical zone melting." *Journal of Applied Physics* 113.8 (2013): 083510.
- [79] Silva, J. A., et al. "Understanding the sprayed boric acid method for bulk doping of silicon ribbons." *Journal of Crystal Growth* 327.1 (2011): 221-226.
- [80] Pó, J. M. *High Quality Silicon Ribbons for Solar Cells*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2017.
- [81] *Flow Simulation 2011 Technical Reference*, SolidWorks Dassault Systèmes, 2011.
- [82] Glowinski, Ronald, and Patrick Le Tallec. *Augmented Lagrangian and operator-splitting methods in nonlinear mechanics*. Vol. 9. SIAM, 1989.
- [83] Marchuk, G. I. *Methods of Numerical Mathematics*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [84] Samarskii, A. A. *Theory of Difference Schemes*, Nauka, Moscow, 1989.
- [85] Patankar, S. V. "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow (Hemisphere, Washington DC, USA)." (1980).
- [86] Jones, Michael H., and Stephen H. Jones. "Optical properties of silicon." *Virginia Semiconductor, Inc* (2002).
- [87] Hull, Robert, ed. *Properties of crystalline silicon*. No. 20. IET, 1999.
- [88] Fulkerson, W., et al. "Thermal conductivity, electrical resistivity, and seebeck coefficient of silicon from 100 to 1300 K." *Physical Review* 167.3 (1968): 765.
- [89] Neuberger, M., *SILICON ELECTRICAL CONDUCTIVITY Data Sheets*, Defense Documentation Center for Scientific and Technical Information; Cameron Station, Alexandria, Virginia, 1964.
- [90] Pearson, Gk L., and J. Bardeen. "Electrical properties of pure silicon and silicon alloys containing boron and phosphorus." *Physical Review* 75.5 (1949): 865.
- [91] Lee, Jungchul, et al. "Electrical, thermal, and mechanical characterization of silicon microcantilever heaters." *Journal of Microelectromechanical Systems* 15.6 (2006): 1644-1655.



- [92] Sproul, A. B., M. A. Green, and J. Zhao. "Improved value for the silicon intrinsic carrier concentration at 300 K." *Applied Physics Letters* 57.3 (1990): 255-257.
- [93] Wang, Chih Hsin, K. Misiakos, and A. Neugroschel. "Minority-carrier transport parameters in n-type silicon." *IEEE Transactions on Electron Devices* 37.5 (1990): 1314-1322.
- [94] Thurber, W. R., et al. "Resistivity-dopant density relationship for boron-doped silicon." *Journal of the Electrochemical society* 127.10 (1980): 2291-2294.
- [95] MagomedovS, J. B., and G. G. GadjievC. *Thermal and Electrical Conductivities of Silicon in the Solid and Liquid States*. Technical report.
- [96] Takasuka, Eiryo, et al. "Emissivity of liquid silicon in visible and infrared regions." *Journal of applied physics* 81.9 (1997): 6384-6389.
- [97] Timans, P. J. "Emissivity of silicon at elevated temperatures." *Journal of Applied Physics* 74.10 (1993): 6353-6364.
- [98] Elibol, Oguz H., Bobby Reddy Jr, and Rashid Bashir. "Localized heating and thermal characterization of high electrical resistivity silicon-on-insulator sensors using nematic liquid crystals." *Applied Physics Letters* 93.13 (2008): 131908.
- [99] *150W Halogen Floodlight*, Flow Simulation 2012 Tutorial, D 1-1, SolidWorks Dassault Systèmes, 2011.
- [100] Arecchi, Angelo V., R. John Koschel, and Tahar Messadi. "Field guide to illumination." SPIE, 2007.
- [101] Bass, M. *Handbook of Optics, vol. II: Devices, Measurements, & Properties*, p. 22, McGraw-Hill, 2d ed., 1995.
- [102] Bass, M. and C. Decusatis. *Handbook of Optics. Volume II: Design, Fabrication and Testing, Sources and Detectors, Radiometry and Photometry*, Vol. II, p 975, 3rd. Ed., OSA, 2010.
- [103] Abedrabbo, S., et al. "Perspectives on emissivity measurements and modeling in silicon." *Materials Science in Semiconductor Processing* 1.3-4 (1998): 187-193.

- [104] Vandenabeele, Peter, and Karen Maex. "Influence of temperature and backside roughness on the emissivity of Si wafers during rapid thermal processing." *Journal of applied physics* 72.12 (1992): 5867-5875.
- [105] Ravindra, Nuggehalli M., et al. "Radiative properties of SIMOX." *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A* 21.3 (1998): 441-449.
- [106] R. Signh, J. Appl. Phys. 63, R59 (1988)
- [107] S. L. Wright, R.F. Marks, and A.E. Goldberg, J. Vac. Sci. Technol. B 6, 842 (1988)
- [108] R.A. Smith, Semiconductors. 2nd edition, Cambridge, England: Cambridge University Press, 1961, pp. 216-222
- [109] Satō, Tsutomu. "Spectral emissivity of silicon." *Japanese Journal of Applied Physics* 6.3 (1967): 339.
- [110] Ravindra, N. M., et al. "Modeling and simulation of emissivity of silicon-related materials and structures." *Journal of electronic materials* 32.10 (2003): 1052-1058.
- [111] Lee, Bong Jae, et al. "Modeling radiative properties of silicon with coatings and comparison with reflectance measurements." *Journal of thermophysics and heat transfer* 19.4 (2005): 558-565.
- [112] Jellison Jr, G. E., and F. A. Modine. "Optical functions of silicon at elevated temperatures." *Journal of Applied Physics* 76.6 (1994): 3758-3761.
- [113] Li, H. H. "Refractive index of silicon and germanium and its wavelength and temperature derivatives." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 9.3 (1980): 561-658.
- [114] Tanabe, Tadao, et al. "Handbook of Optical Constants of Solids Handbook of Optical Constants of Solids, 1985." *Materials transactions* 48.5 (2007): 980-983.
- [115] Timans, P. J. "The thermal radiative properties of semiconductors." *Advances in rapid thermal and integrated processing*. Springer, Dordrecht, 1996. 35-101.
- [116] Lubberts, G., et al. "Optical properties of phosphorus-doped polycrystalline silicon layers." *Journal of Applied Physics* 52.11 (1981): 6870-6878.

- [117] G. E. Jellison, M. Keefer, and L. Thornquist, "Spectroscopic Ellipsometry and Interference Reflectometry Measurements of CVD Silicon Grown on Oxidized Silicon," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 283 (1993), pp. 561-566
- [118] Zhang, Z. M., C. J. Fu, and Q. Z. Zhu. "Optical and thermal radiative properties of semiconductors related to micro/nanotechnology." *Advances in Heat Transfer* 37.3 (2003): 179-296.
- [119] Zhang, Z. Lee B., *RAD-PRO User Manual Version 1.1*, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, 2005
- [120] Kimura, Shigeyuki, and Kazutaka Terashima. "A review of measurement of thermophysical properties of silicon melt." *Journal of crystal growth* 180.3-4 (1997): 323-333.
- [121] Rogalski, Antonio. *Infrared detectors*. CRC press, 2010.
- [122] Kozlowski, Lester J., and Walter F. Kosonocky. "Infrared detector arrays." *Handbook of Optics* 1.Part 6 (1995).
- [123] Liger, Matthieu. *Uncooled carbon microbolometer imager*. Diss. California Institute of Technology, 2006.
- [124] Tissot, Jean-Luc M., et al. "High-performance uncooled amorphous silicon video graphics array and extended graphics array infrared focal plane arrays with 17- $\mu$ m pixel pitch." *Optical engineering* 50.6 (2011): 061006.
- [125] Yon, J. J., et al. "First demonstration of 25  $\mu$ m pitch uncooled amorphous silicon microbolometer IRFPA at LETI-LIR." *Infrared Technology and Applications XXXI*. Vol. 5783. International Society for Optics and Photonics, 2005.
- [126] Rogalski, Antoni. "Infrared detectors: an overview." *Infrared physics & technology* 43.3-5 (2002): 187-210.
- [127] Filachev, A. M., et al. "Infrared focal plane arrays: state of the art and development trends." *17th International Conference on Photoelectronics and Night Vision Devices*. Vol. 5126. International Society for Optics and Photonics, 2003.

- [128] Kohin, Margaret, and Neal R. Butler. "Performance limits of uncooled VOx microbolometer focal plane arrays." *Infrared Technology and Applications XXX*. Vol. 5406. International Society for Optics and Photonics, 2004.
- [129] Mottin, Eric, et al. "Uncooled amorphous silicon technology enhancement for 25-um-pixel pitch achievement." *Infrared Technology and Applications XXVIII*. Vol. 4820. International Society for Optics and Photonics, 2003.
- [130] Ciupa, R., and A. Rogalski. "Performance limitations of photon and thermal infrared detectors." *Optoelectronics review* (1997): 257-266.
- [131] Peckham, Jordan, Siu O'Young, and John T. Jacobs. "Comparison of Medium and Long Wave Infrared Imaging for Ocean Based Sensing." *Journal of Ocean Technology* 10.3 (2015): 112-128.
- [132] [www.xenics.com /en/infrared\\_camera](http://www.xenics.com/en/infrared_camera), 2013
- [133] ANDREW WOOD, R., and Norman A. Foss. "Micromachined bolometer arrays achieve low-cost imaging." *Laser Focus World* 29.6 (1993): 101-106.
- [134] Browder, James Steve, Stanley S. Ballard, and Paul Klocek. "Physical properties of crystalline infrared optical materials." *Handbook of Infrared Optical Materials* (1991): 262.
- [135] Jensen, William B. "A note on the term" chalcogen"." *Journal of chemical education* 74.9 (1997): 1063.
- [136] Elliott, Stephen R. "Chalcogenide glasses." *Materials science and technology* 9 (1991): 375.
- [137] Hewak, Daniel W., et al. "Chalcogenide glasses for photonics device applications." *Photonic glasses and glass-ceramics* (2010): 29-102.
- [138] Guimond, Yann M., John Franks, and Yann Bellec. "Comparison of performances between GASIR molded optics and existing IR optics." *Infrared Technology and Applications XXX*. Vol. 5406. International Society for Optics and Photonics, 2004.

- [139] Zadavec, Dusan, et al. "A multi-spectral optical system (1.55  $\mu\text{m}$  and 8-12 $\mu\text{m}$ ) of GASIR® 1 design and coating aspects." *Infrared Technology and Applications XXXV*. Vol. 7298. International Society for Optics and Photonics, 2009.
- [140] Marta, C. "GASIR 1: a promising material for dual waveband systems." *International Optical Design Conference 2006*. Vol. 6342. International Society for Optics and Photonics, 2006.
- [141] Seddon, A. B. "Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications." *Journal of Non-Crystalline Solids* 184 (1995): 44-50.
- [142] Hecht, Eugene. "Óptica, Fundação Calouste Gulbenkian." (1991).
- [143] Datskos, Panos G., and Nickolay V. Lavrik. "Detectors—figures of merit." *Encyclopedia of Optical Engineering* 349 (2003).
- [144] Williams, Thomas. *Thermal imaging cameras: characteristics and performance*. CRC Press, 2009.
- [145] Pron, Hervé, and Christian Bissieux. "Focal plane array infrared cameras as research tools." *Quantitative InfraRed Thermography Journal* 1.2 (2004): 229-240.
- [146] Pron, H., et al. "Characterization of a focal plane array (FPA) infrared camera." *Quantitative Infrared Thermography QIRT Open Archives, QIRT 2000* (2000).
- [147] Solomon, Chris, and Toby Breckon. *Fundamentals of Digital Image Processing: A practical approach with examples in Matlab*. John Wiley & Sons, 2011.
- [148] Zhu, Peter, "Deblurring Algorithms for Out-of-focus Infrared Images", Linkping University, Sweden, 2010
- [149] Acharya, Tinku, and Ajoy K. Ray. *Image processing: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2005.
- [150] Rigollet, Fabrice, et al. "Prediction of spatial resolutions of future IR cameras at ITER." *Quantitative InfraRed Thermography Journal* 10.1 (2013): 96-111.

- [151] Riou, Olivier, Jean Félix Durastanti, and Vincent Tortel. "Evaluation of error in temperature starting from the Slit Response function and calibration curve of a thermal focal plane array camera." *Quantitative Infrared Thermography—QIRT* (2006).
- [152] Choi, Taeyoung, and Dennis L. Helder. "Generic sensor modeling for modulation transfer function (MTF) estimation." *Pecora 16 Global Priorities in Land Remote Sensing* (2005): 23-27.
- [153] Tzannes, Alexis P., and Jonathan Martin Mooney. "Measurement of the modulation transfer function of infrared cameras." *Optical Engineering* 34.6 (1995): 1808-1818.
- [154] Haidar, Riad, et al. "Scatter-based interpretation of infrared stray light from warm windows in optical instruments." *Optical Engineering* 45.11 (2006): 116402.
- [155] Bartl, J., and M. Baranek. "Emissivity of aluminium and its importance for radiometric measurement." *Measurement science review* 4.3 (2004): 31-36.
- [156] Gustavsen, Arild, and Paul Berdahl. "Spectral emissivity of anodized aluminum and the thermal transmittance of aluminum window frames." *Nordic Journal of Building Physics* 3.1970 (2003): 1-12.
- [157] *Scanning Lens Theory*, Special Optics, New Jersey (2008)
- [158] Viera, Gregorio, et al. "New features from non-soldered clamp-mounted diode laser bars." *CLEO/Europe. 2005 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe, 2005.. IEEE*, 2005.
- [159] *3M™ Specular Film Product Bulletin*, Revision C, 2017
- [160] Ganapati, Vidya, et al. "Infrared birefringence imaging of residual stress and bulk defects in multicrystalline silicon." *Journal of Applied Physics* 108.6 (2010): 063528.
- [161] Durelli, A.J. e Riley W.F., "Introduction to Photomechanics", Prentice - Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1965.
- [162] Dally, J.W. e Riley, W.F. *Experimental Stress Analysis*. McGraw-Hill, 4a ed., 2005.
- [163] Jessop, Herbert Turner, and Francis Cecil Harris. *Photoelasticity: principles & methods*. Dover Publications, 1950.

- [164] Kuske, A. E Robertson, G. *Photoelastic Stress Analysis.*, John Wiley & Sons, NY, 1974.
- [165] Fleury, Sérgio Veiga, and AP ASSIS. *Análise da distribuição de tensões em descontinuidades de rocha utilizando a técnica da fotoelasticidade.* Diss. Dissertação (Mestrado em Geotecnia - Universidade de Brasília, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. 147 f. Brasília, DF, 2001.
- [166] Brito, M. C., et al. "Measurement of residual stress in multicrystalline silicon ribbons by a self-calibrating infrared photoelastic method." *Review of scientific instruments* 76.1 (2005): 013901.
- [167] *Measurement Group*, Inc.: Raleigh, NC, USA 1981
- [168] Rodrigues, Jorge, and Paulo Martins. "Tecnologia Mecânica-Tecnologia da Deformação Plástica-Vol. I Fundamentos Teóricos." *Lisboa: Escolar Editora* (2005).
- [169] Theodore,F., Duffar T., Louchet F., *Journal of Crystal Growth*, 346.5(2012)

## 9 Índice de figuras

Figura 1.1 – Evolução temporal de recordes de eficiências de células solares fotovoltaicas registadas em laboratório, por tecnologia [4].	17
Figura 1.2 – Curva de aprendizagem de módulos de silício cristalino. Adaptado a partir de [6].	18
Figura 1.3 – Quotas do Mercado fotovoltaico por tecnologia, 2008.[7]	19
Figura 1.4 – Percentagens de custos associados aos processos de produção de módulos fotovoltaicos [8] (à esquerda); Quotas de energia consumida na produção de módulos fotovoltaicos [1] (à direita).	20
Figura 1.5 – Tecnologias de crescimento de fitas de silício cristalino agrupadas por características comuns.[13] - [34]	21
Figura 1.6 – Diagramas conceptuais de técnicas RGT de crescimento vertical: EFG (edge-defined film fed growth) desenvolvido pela Mobil/Tyco, à esquerda; e à direita, esquema comum das técnicas D-web (Dendritic Web growth), ESP (edge-supported pulling), SR (String Ribbon) que se distinguem pelo material dos filamentos de extracção por capilaridade.	21
Figura 1.7 – Diagrama conceptual de produção horizontal: técnica RGS ( <i>Ribbon Growth on Substrate</i> ) desenvolvido pela Bayer.	22
Figura 2.1 – Variação das condutividades eléctricas do silício e do cobre. [41] [42]	25
Figura 2.2 – Variação das condutividades eléctrica e térmica do silício com a temperatura [43] [44].	26
Figura 2.3 – Método patenteado por W.H. Kuhlmann-Schäfer para cristalização de fitas de materiais semicondutores. Corte longitudinal à esquerda e transversal à direita. III b –	



- condutores eléctricos; 7 e 8 - eléctrodos semicondutores; 9 e 10 – suportes dos eléctrodos; 11 – fita cristalina. [45] 28
- Figura 2.4 - Método patenteado por T. Wolfgang para o crescimento de fitas de materiais semicondutores. 1 e 2 – eléctrodos semicondutores; 3 – matéria-prima; 4- zona fundida eléctrica; 5 – fita cristalina; 6 – extrusor; 7 – fonte radiactiva. [46] 28
- Figura 2.5 – Fotografia de um tubo quadrangular de silício recristalizado pelo método apresentado por R.M. Gamboa.[48] 29
- Figura 2.6 – Diagrama conceptual do método de cristalização de tubos poligonais de silício por indução RF. a – espelhos elípticos; b – lâmpadas tubulares de halogéneo; c- canais de arrefecimento a água; d – indutor de RF; e – tubo de silício; f – escudos térmicos de silício; g e h; eléctrodos das lâmpadas; i – ranhura para controlo visual do processo. [48] 30
- Figura 2.7 – Fotografia (A) e esquema de representação (B) do método de recristalização de fitas de silício por varrimento de zona fundida eléctrica linear. 1 – lâmpada tubular de halogéneo; 2 – fita de silício; 3 – espelho de concentração elíptica; 4 – zona de concentração de radiação e consequentemente de maior densidade de corrente eléctrica; 5 e 6 – fonte de corrente e sistemas de monitorização de potencial eléctrico. [49] 31
- Figura 2.8 – Efeito da dependência da condutividade térmica com a temperatura na formação de uma zona fundida eléctrica numa placa de silício. 32
- Figura 2.9 – Sequência de fotografias relativas à criação de uma zona fundida linear eléctrica numa placa de silício. No topo encontra-se um esquema simplificado do posicionamento da câmara fotográfica relativamente à placa de silício. (t – refere-se ao sentido da evolução temporal). [50] 33
- Figura 2.10 – Diagrama adaptado de [52] para a representação de uma fita de silício. 34
- Figura 2.11 – Esquema de referência aos mecanismos de transferência de calor actuantes numa fita de silício com uma zona fundida estabelecida transversalmente. 36
- Figura 2.12 -Sequência de imagens de uma ruptura da zona fundida devida a um desvio no sentido vertical (t, refere-se ao sentido da evolução temporal). [50] 37

- Figura 2.13 – Evolução da espessura da zona fundida eléctrica com a corrente, à esquerda. Fração da corrente no líquido em função da espessura da zona fundida, à direita. A linha refere-se ao modelo analítico, puramente eléctrico e os pontos, aos resultados do modelo numérico de diferenças finitas. [51] 38
- Figura 2.14 – Dependência da espessura da zona fundida eléctrica com a espessura (à esquerda) e comprimento da fita (à direita). [51] 39
- Figura 2.15 – Esquema do processo EZ-Ribbon como patenteado [35]. Legenda: 1- fita de silício em crescimento; 2 – fita original; 3- zona fundida eléctrica linear; 4 e 5 – eléctrodos de silício; 6 – reservatório de matéria-prima fundida; 7 – silício granular; 8 – aquecimento radiativo; 9 e 10 – placas intermédia de silício. 40
- Figura 2.16 - Posicionamento do processo EZ-Ribbon na cadeia clássica do processamento de silício na produção de sistemas solares fotovoltaicas. 41
- Figura 2.17 – Crescimento cristalino de 7 mm num fita de silício multicristalino com 30 mm de largura e 240  $\mu$ m de espessura, através da técnica EZ-Ribbon. 42
- Figura 2.18 – Diagrama conceptual do crescimento vertical de silício cristalino através do processo EZ-Ribbon. 43
- Figura 2.19 – Diagrama do sistema nuclear de placas de silício do processo EZ-Ribbon. 44
- Figura 2.20 diagrama alusivo à configuração do sistema de aquecimento radiativo utilizado para estimular a criação da zona fundida eléctrica na técnica EZ-Ribbon. 45
- Figura 2.21 – Fotografia do protótipo do forno EZ-Ribbon que conduziu à prova de conceito. 46
- Figura 2.22 – Sistema de alimentação de matéria-prima. 46
- Figura 2.23 – Fotograma do vídeo de prova de conceito do crescimento cristalino de fitas de silício através da técnica EZ-Ribbon. 47
- Figura 2.24 – Fotografias do reservatório de alimentação de matéria-prima, “lago”. A primeira, à esquerda, contém a assinatura da ligação à zona fundida na fita, “rio”. 47

Figura 3.1 - Estado de tensão num elemento sólido de volume infinitesimal.	50
Figura 3.2 – Diagrama de tensão-deformação típico de um material dúctil.	51
Figura 3.3 – Compilação de valores de tensão de corte ao longo da temperatura. [62]	53
Figura 3.4 – Perfil de temperatura ideal para o crescimento cristalino de fitas, segundo [63].	54
Figura 4.1 – Fotografia do Sistema EZ-Ribbon.	55
Figura 4.2 – Diagrama de blocos dos grupos de sistemas que compõem o forno EZ-Ribbon.	56
Figura 4.3 – Diagramas CAD do forno EZ-Ribbon. Legenda: 1 - parede fixa; 2 – tampa; 3 – estrutura de translação.	57
Figura 4.4 - Mecanismo pneumático de translação da tampa do forno EZ-Ribbon.	57
Figura 4.5 – Transmitância espectral dos filtros, SCHOTT- KG3. [64]	58
Figura 4.6 – Diagrama CAD, à esquerda, e fotografia dos elementos nucleares do forno EZ-Ribbon	59
Figura 4.7 – Fotografia do sistema de compressão aplicado ao eléctrodo móvel.	60
Figura 4.8 – Fotografia de pormenor do eléctrodo móvel.	60
Figura 4.9 – Fotografia da posição relativa de elementos centrais do núcleo.	62
Figura 4.10 – Vista “explodida” das componentes nucleares de silício. Legenda: 1- fita de silício; 2 – placas intermédias; 3- eléctrodos; 4 – dissipadores térmicos; A unidade das cotações representadas é o mm.	63
Figura 4.11 – Imagens SEM da superfície de uma das arestas de contacto da fita de silício após corte ablativo de <i>laser</i> pulsado de 1063 nm.	63
Figura 4.12 – Imagens SEM da superfície da aresta da fita de silício após tratamento de polimento abrasivo com lixa de SiC P600.	64
Figura 4.13- Diagrama conceptual de um reactor de fluidização tipo “ <i>bell-jar</i> ”. [67] [68]	65

Figura 4.14 – Mecanismos de CVD de silano na técnica FBR: 1) Deposição heterogênea nas partículas “semente”; 2) decomposição homogênea; 3) coalescência (ou nucleação) de agregados de átomos de silício; 4) coagulação em flóculos; 5) recaptura de agregados e 6) deposição heterogênea nos agregados e flóculos. [67]	66
Figura 4.15 – Grânulos de silício obtidos por FBR.	66
Figura 4.16 – Diagrama esquemático do sistema de alimentação de grânulos de silício. (Vista em corte).	67
Figura 4.17 - Diagrama CAD, à esquerda (vista em corte), e fotografia do sistema da alimentação do reservatório de matéria-prima.	68
Figura 4.18 – Dependência taxa de crescimento de uma fita EZ-Ribbon com a amplitude do alimentador, calculada a partir da disponibilidade de massa.	69
Figura 4.19 – Dependência taxa de crescimento de uma fita EZ-Ribbon com a frequência do sinal do alimentador, calculada a partir da disponibilidade de massa.	69
Figura 4.20 – Painel de bifurcação da linha de argon gasoso, com dois reguladores de caudal e um caudalímetro dedicado à linha com destino à câmara principal do forno.	70
Figura 4.21 – Diagramas CAD do sistema de translação no forno EZ-Ribbon.	71
Figura 4.22 – Princípio da arquitetura das mandíbulas do sistema de tração da fita de silício.	72
Figura 4.23 – Fotografias do sistema de translação vertical, à esquerda; e da mandíbula inferior, accionada pelo êmbolo pneumático SMC Série CJP2.	73
Figura 4.24 – Fotografia do ensaio de medição da carga da mandíbula inferior.	73
Figura 4.25 – Resposta da força da mandíbula inferior do sistema de tração do forno EZ-Ribbon, expressa em pressão de ar comprimido aplicada ao êmbolo pneumático.	73
Figura 4.26 – Sistema de transmissão mecânica entre o motor e o sistema de translação linear.	74

Figura 4.27 – Sistema de controlo do motor eléctrico do sistema de translação linear da fita EZ-Ribbon.	74
Figura 4.28 – Diagrama de blocos funcionais do princípio algorítmico do controlo Proporcional-Integral-Derivativo (PID).	75
Figura 4.29 – Botoneira do controlador analógico-digital do sistema de tracção do forno EZ-Ribbon.	75
Figura 4.30 – Fotografias, em cima, e diagrama tridimensional, em baixo, do sistema de concentração óptica.	77
Figura 4.31 – Diagrama da secção transversal do sistema concentrador elíptico. Estão indicados, a laranja, os raios emitidos pelo filamento da lâmpada úteis na definição dos ângulos utilizados na determinação da eficiência geométrica do sistema.	78
Figura 4.32 – Lâmpada OSRAM 64580-1000W-230.	79
Figura 4.33 – Modelo geométrico utilizado nas simulações de <i>ray-tracing</i> do sistema de concentração óptico.	80
Figura 4.34 – Mapas de irradiância relativa nos elementos de silício do processo EZ-Ribbon, sujeitos ao sistema concentrador elíptico. A fita (25 x 100 mm), à esquerda; placas intermédias no centro; e eléctrodos, à direita.	80
Figura 4.35 – Perfis de irradiância relativa na fita de silício. Perfil longitudinal, à esquerda; e transversal ao nível do foco, à direita.	81
Figura 4.36 – Resposta em temperatura do aquecimento do bolómetro, para uma tensão de 120V aplicada nas lâmpadas.	82
Figura 4.37 – Representação da medição da potência radiativa através de um bolómetro de silício. A distância entre os espelhos foi reduzida para fins representativos.	83
Figura 4.38 – Fotografia do bolómetro (destacado pelo rectângulo branco) utilizado na medição da potência radiativa do sistema de concentração elíptico.	83

Figura 4.39 – Potência eléctrica do sistema de lâmpadas utilizadas em função da tensão aplicada.	83
Figura 4.40 – Irradiância do sistema de concentração elíptico utilizado, calculada a partir da medição de $\partial T/\partial t$ para cada potência eléctrica testada.	84
Figura 4.41 – Posicionamento do bolómetro de silício, aqui representado pelo rectângulo central, em linha branca, relativamente à fita de silício (com 25mm de largura), com a distribuição da irradiância apresentada na Figura 4.34.	84
Figura 4.42 – Perfis de irradiância estimados ao longo da fita de silício relativos à aplicação de várias tensões às lâmpadas de halógeno do sistema de concentração elíptico.	85
Figura 4.43 – Mecanismos de absorção (a) e emissão (b) estimuladas num semiconductor.	87
Figura 4.44 – Diagrama de exemplo de um díodo <i>LASER</i> .	87
Figura 4.45 – Estruturas típicas de associação de emissores laser: a) emissor; b) barra multiemissora; c) pilha de barras.	88
Figura 4.46 - <i>Laser</i> de fibra <i>BrightLase® Ultra 500™</i> da <i>QPC LASERs</i> .	89
Figura 4.47 – Diagrama representativo da aplicação do laser de díodo (808 nm) acoplado a fibra óptica no forno EZ-Ribbon.	91
Figura 4.48 – Fotografia da configuração de acoplamento da fibra óptica do <i>laser</i> , no topo do forno.	91
Figura 4.49 – Distribuição da intensidade radiativa relativa do <i>laser</i> contínuo de 808 nm, após passagem por todo o sistema óptico, no plano do eléctrodo fixo, onde se dá a formação do “lago”.	92
Figura 4.50 – Perfil médio dos perfis axiais de intensidade relativa extraídos da distribuição apresentada na Figura 4.49 e respectivo perfil de ajuste super-gaussiano de $n=4$ , com $w = 6.8$ mm.	92

Figura 4.51 – Sequência de imagens do <i>spot</i> da <i>laser</i> relativa à redução do diâmetro do feixe laser por ajuste da distância focal do expensor de feixe.	93
Figura 4.52 – Exemplo da montagem do sistema de medição de atenuações da potência óptica do <i>laser</i> de fibra.	93
Figura 4.53 – Interface gráfico do <i>software</i> de controlo do <i>driver</i> de alimentação do <i>laser</i> de fibra <i>BrightLase® Ultra 500™</i> .	94
Figura 4.54 – Perfil da potência óptica do <i>laser</i> à saída da fibra óptica em função da potência eléctrica fornecida e respectiva eficiência de conversão.	94
Figura 4.55 – Perfis de potência óptica em função da potência eléctrica do <i>laser</i> , obtidas para várias configurações do sistema óptico.	95
Figura 4.56 – Localização dos conectores de potência eléctrica na parede fixa do forno EZ-Ribbon.	95
Figura 4.57 - Perfil de potência total aplicada ao sistema EZ-Ribbon em relação à corrente eléctrica injectada nos eléctrodos e respectiva variação da resistividade linear ao longo dos elementos de silício.	97
Figura 4.58 – Ponderação da contribuição de cada fonte de potência no sistema EZ-Ribbon.	98
Figura 4.59 – Exemplos de amostras onde se criaram zonas fundidas eléctricas.	98
Figura 4.60 – Sequência de fotogramas da fusão dos grânulos de silício no reservatório de matéria-prima e escoamento do material fundido através do capilar fundido superficial, “rio”.	99
Figura 4.61 – Assinatura do capilar fundido superficial, “rio”, num eléctrodo fixo de silício.	99
Figura 4.62 – Crescimento cristalino de 2 mm numa de fita de silício multicristalino com 25 mm de largura.	100
Figura 4.63 – Rupturas elásticas ocorridas após a criação da zona fundida eléctrica em fitas mc-Si de 25 mm.	100

Figura 4.64 – diagrama conceptual da formação de pontes sólidas entre a fita de silício e as placas intermédias.	101
Figura 4.65 – Evidências de pontes sólidas formadas entre a placa intermédia e a fita de silício. As setas indicam o local de injeção de material fundido proveniente do “lago”.	102
Figura 4.66 – Conceito de encurvamento da zona fundida desacoplamento do sistema de focagem elíptica.	102
Figura 4.67 – resultado típico de uma amostra em que se cresceu cerca de 0.8 mm.	102
Figura 4.68 – Evidência de ponte sólida num ensaio experimental de zona fundida curva.	103
Figura 4.69 – Rupturas elásticas ocorridas após a criação da zona fundida eléctrica em fitas mc-Si de 25 mm.	103
Figura 5.1 - Definição da malha computacional na interface sólido-líquido. A linha tracejada corresponde à geometria original da interface e os pontos representam os centróides dos volumes celulares criados na interface.	105
Figura 5.2 – Interface gráfico da ferramenta CFD-FEA <i>FlowSimulation</i> , integrada do <i>software CAD Solidworks</i> .	107
Figura 5.3 – Modelo da composição nuclear de silício para simulação. A ampliação, no canto inferior direito, mostra o pormenor do capilar fundido.	110
Figura 5.4 – Temperatura de cor correlacionada [100] para filamentos de tungsténio em função da tensão aplicada.	112
Figura 5.5 – Representação da modelação geométrica para a simulação do sistema de concentração elíptica.	112
Figura 5.6 – Representação da malha computacional de nível 3 (a vermelho) escolhida para o arranque das simulações CFD-FEA. A imagem corresponde a uma porção do modelo da fita de silício junto ao bordo, contendo a zona fundida eléctrica de espessura de 0.5 mm.	113



- Figura 5.7 – Distribuição da absorção da radiação, obtida por simulação CFD\_FEA, nos elementos de silício do núcleo do forno EZ-Ribbon (à esquerda) e apenas na fita de silício vista frontalmente (à direita). 114
- Figura 5.8 – Perfil de irradiância ao longo da fita de silício promovida pelo sistema de concentração óptica, estimados por simulação ZEMAX; e respectivo perfil de absorção radiativa resultante do modelo simulado em *FlowSimulation* (CFD-FEA). 115
- Figura 5.9 – Distribuição do potencial eléctrico, obtida por simulação FEA, nos elementos de silício do núcleo do forno EZ-Ribbon (à direita), vista de topo, e apenas na fita de silício (esquerda), vista frontal. 116
- Figura 5.10 – Distribuição da densidade de corrente eléctrica, em cima, e aquecimento de Joule por unidade de volume, em baixo, obtidas por CFD-FEA, nos elementos de silício do núcleo do forno EZ-Ribbon. (Vista de topo) 117
- Figura 5.11 – Distribuição da temperatura nos elementos de silício do núcleo do processo EZ-Ribbon. (Vista de topo) 117
- Figura 5.12 – Distribuição da densidade de corrente eléctrica, à esquerda, e aquecimento de Joule por unidade de volume, à direita, obtidas por CFD - FEA para na fita de silício. 118
- Figura 5.13 – Distribuição da densidade de corrente eléctrica, à esquerda, e aquecimento de Joule por unidade de volume, à direita, obtidas por CFD - FEA em ambas as placas intermédias, vistas da face de contacto com a fita. 118
- Figura 5.14 – Gráfico da vista de topo da distribuição de temperatura nos elementos de silício do núcleo do processo EZ-Ribbon, à esquerda, e em ambas placas intermédias, à direita, vistas da face de contacto com a fita. 119
- Figura 5.15 Distribuição de temperatura nos elementos de silício do núcleo do processo EZ-Ribbon, à esquerda (vista isométrica), e apenas na fita, à direita, na forma de gráfico de contornos e de linhas isotérmicas (vista de topo). 119

- Figura 5.16 – Perfil de temperatura corresponde à linha tracejada do gráfico de distribuição da temperatura na fita de silício da Figura 5-15 e respectiva segunda derivada da temperatura ao longo do comprimento. 120
- Figura 5.17 – Gráficos da distribuição de temperatura (à esquerda) e módulo de velocidade do gás (à direita) no interior da câmara do Forno EZ-Ribbon. Cortes do forno EZ-Ribbon no plano central (em cima) e transversal médio (em baixo) da amostra. 123
- Figura 5.18 – Diagramas alusivos às metodologias de representação da zona fundida na fita de silício e controlo activo do gradiente de arrefecimento, adoptadas nas simulações CFD-FEA. 125
- Figura 5.19 – Comparação entre configurações do núcleo do forno EZ-Ribbon, testadas em simulação CFD-FEA e experimentalmente. 126
- Figura 5.20 – Distribuição de temperatura nos elementos de silício do núcleo do processo EZ-Ribbon referentes aos métodos de irradiação linear, à esquerda, gradiente induzido, à direita. 126
- Figura 5.21 – Distribuição da densidade de corrente eléctrica, em cima, e aquecimento de Joule por unidade de volume, em baixo, obtidas por simulação CFD - FEA. Os gráficos referem-se aos métodos de irradiação linear e gradiente induzido, à esquerda e à direita, respectivamente. 127
- Figura 5.22 – Perfis longitudinais de temperatura no sentido do arrefecimento, obtidos por simulação CFD-FEA para três configurações testadas. 128
- Figura 5.23 – Perfis da segunda derivada da temperatura ao longo do perfil longitudinal da fita de silício, obtidos por simulação CFD-FEA para três configurações testadas. 129
- Figura 6.1 – Diagrama conceptual do princípio de estimulação da zona fundida eléctrica por varrimento *laser*. (1 – fita de silício; 2 – eléctrodos de silício) 131
- Figura 6.2 – Densidade espectral do fluxo radiante emitido por uma superfície. O fluxo radiante resulta da integração do  $\Phi\lambda$  ao longo do espectro. 133

Figura 6.3 – Ângulo sólido.	134
Figura 6.4 – Diagrama representativo do conceito de radiância.	134
Figura 6.5 – Geometria de troca de radiativa entre dois elementos de área $dA_1$ e $dA_2$ .	136
Figura 6.6 – Radiância espectral de um corpo negro para três temperaturas diferentes ( $T(\text{linha preta}) < T(\text{linha tracejado}) < T(\text{linha cinza})$ ).	137
Figura 6.7 – Diagrama do sistema de imagiologia com lente.	139
Figura 6.8 – Emissividade espectral de uma <i>wafer</i> de c-Si tipo-n ( $\rho = 15 \Omega \cdot cm$ @ 300K) com 1.77 mm de espessura. A tracejado, valores estimados através da eq.(6.26). A linha continua, valores medidos experimentalmente [109].	143
Figura 6.9 – Esquema do modelo de multicamadas e multi-reflexões internas para cálculo da emissividade.	146
Figura 6.10 – Emissividade espectral do silício cristalino para várias temperaturas, calculada na ferramenta RAD-PRO.	147
Figura 6.11 – Variação da emissividade do silício cristalino com a temperatura. As curvas correspondem à resposta para $8\mu m$ , $10\mu m$ e $14\mu m$ .	148
Figura 6.12 – Diagrama de raios comparativo entre a radiância de uma superfície Lambertiana e uma superfície real.	149
Figura 6.13 – Variação da emissividade numa estrutura do tipo $SiO_2:1 \text{ nm} + Si: 240 \mu m + SiO_2 :1 \text{ nm}$ para diferentes temperaturas, obtida por simulação numérica em RAD-PRO,	150
Figura 6.14 – a) Princípio de funcionamento de termografia por varrimento: 1 espelho horizontal de deflecção; 2 óptica; 3 Espelho vertical de deflecção, 4 sensor pontual. b) Princípio de captura por sensor de plano focal (FPA): 1 óptica de imagem, 2 matriz de sensores.[121]	152
Figura 6.15 – Representação do espectro electromagnético, centrado na região dos comprimentos de onda infravermelhos. Unidades em $\mu m$ .	152

Figura 6.16 Diagrama genérico do princípio de funcionamento de um microbolómetro (a) e respectivo circuito de medida (b). Adaptado de [123].	153
Figura 6.17 – a) Esquema de um <i>pixel</i> microbolómetro de silício amorfo. b) Imagem SEM do conector metálico entre membrana de a-Si e o ROIC. [123][124]	154
Figura 6.18 – Câmara Xenics Gobi 640.	156
Figura 6.19 – Resposta espectral do sensor de microbolómetros de silício amorfo da câmara Xenics Gobi 640 [132].	157
Figura 6.20 – Transmitância espectral do material óptico GASIR® (linha contínua - espectro obtido para um disco de faces planas com 2 mm de espessura e sem revestimento anti-reflector [138][139]); e da lente utilizada no sistema termográfico (linha tracejada -espectro medido pela <i>Tioptics GmbH</i> , cortesia do fabricante da câmara <i>Xenics nv</i> ).	158
Figura 6.21 – Diagrama do corte sagital do sistema óptico utilizado nas medições termográficas ( $f$ – distância focal efectiva; $d$ – distância de trabalho; BFL – Distância focal posterior; FFL – Distância focal anterior; $FOV_v$ – altura do campo de visão.	159
Figura 6.22 – Exemplos de medidas de calibração do campo de visão instantâneo, feitas sobre elementos de silício de dimensões conhecidas colocados no forno EZ-Ribbon à distância de trabalho relativamente ao sistema termográfico. (As unidades do termogramas apresentados são arbitrárias)	161
Figura 6.23 – Parte de um termograma de uma pré-fita de silício com capilar fundido formado (I); <i>Zoom</i> do canto demarcado pelo rectângulo em I, mostrando o limite de resolução do sistema óptico termográfico. (A escala de cor das imagens é arbitrária)	162
Figura 6.24 – Representações da distribuição de intensidade radiativa de um ponto numa superfície bidimensional (a) exemplo de PSF de um sistema óptico real; (b) Disco de Airy, utilizado no limite de <i>Rayleigh</i> ; (c) PSF óptima. [147]	163
Figura 6.25 – Exemplo da extracção de perfis de espalhamento de aresta para cálculo da <i>ESF</i> . (Aresta com orientação horizontal (I) e aresta com orientação vertical (II) de uma fita de silício)	166

- Figura 6.26 – Perfil ESF médio resultante de uma vasta amostragem de arestas verticais e horizontais (pontos circulares) e respectivas barras de desvio padrão. A linha (-) corresponde ao ajuste representado pela eq.(6.62). 166
- Figura 6.27 – Perfil LSF. O tracejado (--), obtido através da primeira derivada da ESF. A linha continua (-), perfil resultado de ajuste gaussiano da anterior da eq.6.63. 167
- Figura 6.28 – PSF encontrada para o sistema termográfico utilizado. Em I., representada como distribuição *Gaussiana* e em II., representada sob a forma da matriz utilizada no processo de desconvolução de Wiener para filtragem dos termogramas. 168
- Figura 6.29 – Exemplo da aplicação do método de restauro de imagem através da desconvolução de Wiener-Helstrom, para um valor de  $K=0.003$ . 168
- Figura 6.30 – Imagens termográfica de uma fita de silício com capilar fundido: I. Medido directamente com a câmara termográfica; II. Após desconvolução de Wiener-Helstrom com  $K=0.003$ . 169
- Figura 6.31 – Perfis de intensidade expressa em unidades de conversão analógico-digital de 16-bit relativos às linhas ‘a’ das imagens da Figura 6.30. O perfil ‘medido’ corresponde à imagem I. e o ‘corrigido’ (--) à imagem II. 170
- Figura 6.32 – Diagrama genérico dos diferentes fluxos radiativos envolvidos numa medição radiométrica. 171
- Figura 6.33 – Fotografia alusiva ao posicionamento da câmara termográfica Gobi-640 (1) na parede exterior do forno EZ-Ribbon, aqui aberto de modo a perceber a sua posição relativa à região nuclear do forno. 173
- Figura 6.34 – Janela de transmissão IV, constituída por seleneto de zinco, com 50 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, à direita, e respectiva transmitância espectral, medida por FTIR, à esquerda, com  $\langle \tau_w \rangle = 0.723$ . 173
- Figura 6.35 – Diagrama geométrico da disposição relativa entre os elementos envolvidos na medição termográfica no sistema EZ-Ribbon. 174

Figura 6.36 - Esquema experimental utilizado na calibração da câmara de microbolómetros para medição de temperaturas em silício cristalino (esquerda). Pormenor da inclusão da junção do termopar tipo S na bolacha de silício de referência (à direita). As proporções não correspondem a nenhuma escala da realidade.

175

Figura 6.37 – Fotografia da instalação do bolómetro para calibração ca câmara termográfica do ponto de vista da mesma.

175

Figura 6.38 – Termograma do disco de silício, adquirido durante o processo de calibração da câmara térmica. O círculo a negro assinala a região de pixéis utilizados na calibração do sistema termográfico.

177

Figura 6.39 – Resposta da radiância, medida com a câmara termográfica Xenics Gobi-640, às temperaturas impostas a um disco de silício por aquecimento radiativo com laser 808 nm. O ajuste representado foi obtido através método dos mínimos quadrados não lineares com  $R^2 = 0.9999$ .

178

Figura 6.40 – Característica T(ADU) medida durante o processo de calibração da câmara termográfica Xenics Gobi-640. O ajuste representado foi obtido através método dos mínimos quadrados com  $R^2 = 0.9996$ .

178

Figura 6.41 – Diagramas conceptuais alusivos à alteração das fontes de potência radiativa.

179

Figura 6.42 – Diagrama representativo do princípio de funcionamento e principais componentes de um sistema óptico de varrimento laser.

180

Figura 6.43 – Distorção do campo de varrimento: I. promovida pelo sistema de espelhos XY; II. Promovida por uma lente F-theta; III: resultante da combinação da lente F-theta e o sistema deflector.

181

Figura 6.44 – Representação do limite da largura de focagem de uma lente F-theta no plano focal.

182

Figura 6.45 – Sistema de varrimento óptico de laser instalado no forno EZ-Ribbon. Legenda: 1 – unidade deflectora de dois espelhos; 2 – lente F-theta; 3 – janela de quartzo; 4 – colimador de

feixe; 5 – fibra óptica condutora do Laser de 808 nm. 6 – núcleo do forno/ zona da amostra.	184
Figura 6.46 – Diagrama vectorial do programa de varrimento <i>laser</i> de uma linha transversal fita de silício. (Vector de varrimento bidireccional a vermelho, espaçamento do topo à cota de estimulação da EMZ a azul).	185
Figura 6.47 – Varrimento linear do laser de 808 nm numa fita de silício multicristalino de 25 mm de largura. Em cima, fotografia adquirida com uma câmara microscópica Dino Lite; em baixo, distribuição da intensidade em unidades arbitrárias.	185
Figura 6.48 – Perfil médio do <i>spot</i> do feixe laser medido através de vários cortes transversais de varrimentos lineares em fitas de silício. (FWHM = 1.097 mm; 1.42 mm).	185
Figura 6.49 – Diagrama alusivo à desaceleração do sistema de varrimento laser nos pontos de inflexão num varrimento bidireccional linear. a) pontos de inflexão no interior do domínio da amostra b) pontos de inflexão no exterior do domínio da amostra.	186
Figura 6.50 – Resposta da potência radiativa do <i>laser</i> após passagem dos vários componentes do sistema óptico de varrimento <i>laser</i> .	187
Figura 6.51 – Em I., diagramas alusivos à desaceleração do sistema de varrimento <i>laser</i> nos pontos de inflexão lateral aquando da passagem entre vectores paralelos : a) inflexões no interior do domínio da amostra b) inflexões no exterior do domínio da amostra. Em II., fotografia no IV-próximo da situação I.a) numa fita de silício multicristalino.	188
Figura 6.52 – Diagramas de sequências vectorias testadas no varrimento <i>laser</i> para estimulação de zonas fundidas eléctricas e controlo de gradiente térmico em fitas de silício.	189
Figura 6.53 – Aquisições no espectro do IV-próximo dos três esquemas de varrimento <i>laser</i> (em cima) e respectivos termogramas (em baixo).	190
Figura 6.54 – Perfis de temperatura ao longo do eixo longitudinal da amostra para as configurações vectorias de varrimento <i>laser</i> VPS1 e VPS4.	190

Figura 6.55 – Perfis de temperatura ao longo do eixo longitudinal da amostra para as configurações vectorias de varrimento <i>laser</i> VPS4 e VPS4wZe.	191
Figura 6.56 – Sistema de pilha <i>laser</i> LB-80A06-49CW <i>Monocrom Laser Diode Devices</i> , composto por 6 barras <i>laser</i> de 808 nm com correcção óptica da divergência do eixo rápido em cada emissor.	192
Figura 6.57 – Ambiente gráfico do aplicativo de controlo da fonte de corrente <i>TDK Lambda Genesys</i> .	192
Figura 6.58 – Diagrama componentes ópticos envolvidos no sistema de aquecimento do “lago”.	194
Figura 6.59 – Revestimento reflector do tubo interior do componente “cachimbo”. I – película reflectora 3M [159]; II – tubo de quartzo revestido interiormente com I.	194
Figura 6.60 – Representação simplificada do sistema óptico simulado em ZEMAX. Nos diagramas de raios II e IV ocultaram-se todos os componentes à excepção da lente esférica e anel de quartzo do “lago”.	195
Figura 6.61 – Resultado da simulação <i>ray-tracing</i> do sistema de barras <i>laser</i> .	195
Figura 6.62 – Fotografias do sistema de transmissão do <i>laser</i> de aquecimento do “lago” após adaptações.	196
Figura 6.63 – Fotografias alusivas à integração da nova pilha de barras <i>laser</i> na estrutura exterior do forno EZ-Ribbon. 1 Cápsula de protecção; 2- Pilha de barras <i>laser Monocrom</i> e estrutura de fixação; 3- Sistema de varrimento <i>laser</i> ; 4- Câmara termográfica <i>Xenics Gobi-640</i> .	197
Figura 6.64 – <i>Spot laser</i> sobre os grânulos de silício no reservatório de alimentação.	198
Figura 6.65 – Resposta experimental da potência radiativa da pilha <i>laser monocrom</i> LB-80A06-49C após convergir através de uma lente plano-convexa de quartzo ( $D= 2.54\text{ mm}$ ; $f= 500\text{ mm}$ ) relativamente à potência eléctrica e respectiva eficiência de conversão óptica.	198
Figura 6.66 – Perfis de potência radiativa da pilha <i>laser monocrom</i> LB-80A06-49C.	199



- Figura 6.67 – Fotografia do núcleo do forno EZ-Ribbon. Legenda: 1- Elementos de silício; 2- eléctrodo móvel; 3- eléctrodo fixo; 4 - Condutor de *laser* e canalizador de alimentação do “lago” (Cachimbo); 5 - Sistema de varrimento óptico de *laser*; 6 – Suporte inferior (“mandíbula”); 7 – Tabuleiro de suporte. 200
- Figura 6.68 – Pormenor da arquitectura dos componentes de silício e envolventes. Legenda: 1 – fita de Si; 2- placas intermédias de Si; 3 – suportes de quartzo; 4 – eléctrodo de Si; 5- dissipadores térmicos de Si; 6 – reservatório de grânulos de Si; 7 – reservatório térmico de grânulos de Si. 200
- Figura 6.69 – Sequência de termogramas registados durante a formação da zona fundida eléctrica através do processo EZ-Ribbon com estimulação radiativa por varrimento linear de *laser* de 808 nm. 202
- Figura 6.70 – Isolamento térmico do reservatório de quartzo do “lago” com recurso a um anel de alumina. 203
- Figura 6.71 – Região central, de 3.45 mm de largura, de uma zona cristalizada electricamente numa fita de silício multicristalino de 25 mm de largura e 240  $\mu\text{m}$  de espessura. 204
- Figura 6.72 – Região cristalizada, de uma fita de silício multicristalino de 25 mm de largura e 240  $\mu\text{m}$  de espessura, através de zona fundida eléctrica no processo EZ-Ribbon. (escalas com graduação micrométrica) 204
- Figura 6.73 – Perfil de potência total aplicada ao sistema EZ-Ribbon em relação à corrente eléctrica injectada nos eléctrodos e respectiva variação da resistividade linear ao longo dos elementos de silício para a configuração de aquecimento radiativo por irradiação linear. 205
- Figura 6.74 – Perfis das várias fontes de potência aplicada ao sistema EZ-Ribbon em função da corrente eléctrica injectada nos eléctrodos para a configuração de aquecimento radiativo por irradiação linear. 205
- Figura 6.75 - Perfil de potência total aplicada ao sistema EZ-Ribbon em função da corrente eléctrica injectada nos eléctrodos e respectiva variação da resistividade linear ao longo dos

elementos de silício para a configuração de indução de gradiente térmico por varrimento <i>laser</i> .	206
Figura 6.76 - Perfis das várias fontes de potência aplicada ao sistema EZ-Ribbon em função da corrente eléctrica injectada nos eléctrodos silício para a configuração de indução de gradiente térmico por varrimento <i>laser</i> .	206
Figura 6.77 – Quebra da fita de silício ao longo da zona irradiada pelo varrimento <i>laser</i> , de irradiação linear.	207
Figura 6.78 – Fotogramas relativos à evolução da fusão dos grânulos de silício, no “lago”. A seta laranja indica a direcção da fita de silício. Na última imagem as setas indicam o ponto de escoamento do “lago”.	208
Figura 6.79 – Resultado do colapso da zona fundida eléctrica num ensaio de crescimento cristalino através do processo EZ-Ribbon.	209
Figura 6.80 – Termograma de uma fita de silício no processo EZ-Ribbon com zona fundida estimulada pelo esquema de varrimento <i>laser</i> de 808 nm denominado “irradiação linear”.	209
Figura 6.81 – Termograma de uma fita de silício no processo EZ-Ribbon com zona fundida estimulada pelo esquema de varrimento <i>laser</i> de 808 nm denominado “gradiente induzido”.	209
Figura 6.82 – Precipitados de composição desconhecida e <i>whiskers</i> de óxido de silício que se formam junto à zona fundida eléctrica durante o processo EZ-Ribbon.	210
Figura 6.83 - Perfis longitudinais de temperatura no sentido do arrefecimento, relativos às linhas tracejadas dos termogramas das Figura 6.80 e Figura 6.81.	211
Figura 6.84 – Perfis longitudinais de temperatura no sentido do arrefecimento e respectiva segunda derivada, obtidos por termografia para as duas metodologias de varrimento <i>laser</i> testadas.	212
Figura 6.85 – Diagrama conceptual de um polariscópio circular. [167]	215

Figura 6.86 – Polariscópio utilizado na estimativa de tensões mecânicas residuais. (Cortesia de P.M. Sousa)	216
Figura 6.87 – Porta amostras concebido para a medição da tensão residual armazenada nas amostras EZ-Ribbon.	218
Figura 6.88 – Exemplo das regiões analisadas nas amostras de silício cristalino provenientes de ensaios EZ-Ribbon.	218
Figura 6.89 – Mapas de intensidade radiativa relativas à sequência de aquisições do polariscópio circular utilizados na estimativa a tensão mecânica armazenada numa amostra EZ-Ribbon, submetida ao procedimento de indução de gradiente térmico por varrimento <i>laser</i> .	219
Figura 6.90 – Distribuição da tensão máxima de cisalhamento em duas amostras EZ-Ribbon obtida por IBI. I. Amostra sem crescimento cristalino; II. Amostra com crescimento cristalino.	220
Figura 6.91 – Distribuição da tensão máxima de cisalhamento numa amostra EZ-Ribbon obtida por IBI. Amostra com crescimento cristalino.	221
Figura 6.92 – Rupturas na estrutura cristalina da fita de silício ocorridas durante a criação da zona fundida eléctrica (à esquerda) e ao longo do processo de crescimento cristalino (à direita).	221
Figura 6.93 – Distribuição da tensão máxima de cisalhamento em amostra EZ-Ribbon obtida por IBI. I.2 Amostra II. clivada ao longo da zona cristalizada; IV. Amostra resultante do colapso da zona fundida.	222
Figura 6.94 – Diagrama representativo da potencial origem da distribuição de tensões armazenadas nas amostras EZ-Ribbon.	223
Figura 6.95 – Representação gráfica do critério de Von Mises para o estado plano de tensões mecânicas (esquerda). Estado de tensão segundo as direcções principais (direita).	224
Figura 6.96 – Representação da geometria e condições utilizadas no modelo computacional para avaliação de tensões mecânicas criadas durante o estabelecimento da zona fundida eléctrica no forno EZ-Ribbon.	224

Figura 6.97 – Distribuição da tensão de *Von Mises*, nas partes superior e inferior da amostra, obtidos por simulação computacional de elementos finitos (*Solidworks Simulation / FlowSimulation*).

225